NOV 30

NEUE FOLGE · BAND 135 · HEFT 6

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, H. MEERWEIN, P. PFEIFFER
B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band (12 Hefte) im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.60, für das Ausland Rm. —.70

Ausgegeben am 14. November 1932

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig
A. Burawoy: Zur Lichtabsorption konjugierter Systeme (Lichtabsorption und Konstitution, VI) 145

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der II. Universität Moskau
S. Nametkin und Lydia Brüssoff: Über einige Derivate des 4-Methylcamphers im Zusammenhang mit seiner Struktur . . . 155

Mitteilung aus dem Institut für organisch-chemische Technologie der Deutschen Techn. Hochschule in Prag. (Vorstand: Prof. Dr. K. Brass)
Karl Lauer: Konstitution und Reaktionsfähigkeit. I. Mitteilung: Die Sulfurierung des Anthrachinons. Mit 3 Figuren 164

Mitteilung aus dem Institut für organisch-chemische Technologie der Deutschen Techn. Hochschule in Prag. (Vorstand: Prof. Dr. K. Brass)
Karl Lauer: Konstitution und Reaktionsfähigkeit. II. Mitteilung: Der Austausch der Sulfogruppe im Anthrachinon gegen Wasserstoff oder Chlor 182

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, die vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstr. 18b

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 135, Heft 6 **November 1932**

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

Zur Lichtabsorption konjugierter Systeme

(Lichtabsorption und Konstitution, VI)[1]

Von **A. Burawoy**

(Eingegangen am 6. September 1932)

In einer kürzlich[2]) erschienenen Arbeit wendet sich W. Dilthey erneut gegen die von mir entwickelte Theorie der Lichtabsorption durch organische Verbindungen. Allein diese neuen Einwände sind ebensowenig aufrechtzuerhalten wie die früheren.[3])

Nach W. Dilthey soll es nicht berechtigt sein, gemäß den Formeln I und II anzunehmen, daß sich konjugierte Systeme in Benzolkerne hinein fortsetzen. Dies soll der Thieleschen Lehre widersprechen. Allein Thiele[4]) selbst hat diese Annahme, z. B. bei den Benzolcarbonsäuren und beim Anthrazen, gemacht!

Später ist dies durch die bekannten Untersuchungen von J. W. Brühl[5]), K. v. Auwers[6]) und F. Eisenlohr[7]) bestätigt worden, wonach Doppelbindungsgruppen in direkter Bindung mit dem Benzolkern, z. B. in Verbindungen wie Benzaldehyd

---

[1]) I.: Ber. **63**, 3155 (1930); II.: Ber. **64**, 462, (1931); III.: Ber. **64**, 1635 (1932); IV.: Ber. **65**, 947 (1932). Als Mitteilung V soll nachträglich die Abhandlung Ber. **65**, 941 (1932) bezeichnet werden.

[2]) W. Dilthey, W. Brandt, W. Braun u. W. Schommer, dies. Journ. [2] **134**, 188 (1932).

[3]) W. Dilthey, Ber. **64**, 1280 (1931); A. Burawoy, Ber. **65**, 947 (1932).

[4]) J. Thiele, Ann. Chem. **306**, 130 (1899).

[5]) J. W. Brühl, Ber. **40**, 878 (1907).

[6]) K. v. Auwers, Ann. Chem. **422**, 160 (1921).

[7]) K. v. Auwers u. F. Eisenlohr, dies. Journ. [2] **82**, 65 (1910); **84**, 1, 37 (1911).

$C_6H_5.CH:O$, Styrol $C_6H_5.CH:CH_2$ u. a., die für konjugierte Systeme charakteristischen Exaltationen der Molrefraktion hervorrufen. Danach kann der Benzolkern ebenso wie jede Gruppe von Doppelbindungen mit Doppelbindungen in Konjunktion treten.

Diese Annahme, die längst Allgemeingut der Chemiker geworden und in die Lehrbücher übergegangen ist[1]), wurde von mir beim Studium der Lichtabsorption erneut bestätigt. Es konnte gezeigt werden[2]), daß Banden großer Intensität (K-Banden) erst dann im Bereiche von etwa 200—800 mμ des Spektrums einer organischen Verbindung auftreten, wenn zwei oder mehrere Doppelbindungsgruppen in einer Verbindung in Konjunktion miteinander treten, z. B. im Butadien $H_2C:CH.CH:CH_2$ und Mesityloxyd $(CH_3)_2C:CH.C(CH_3):O$, aber auch, wenn eine Doppelbindungsgruppe in Bindung an einen Benzolkern sich befindet, wie im Acetophenon $C_6H_5.C(CH_3):O$, Nitrosobenzol $C_6H_5.N:O$, Benzolazomethan $C_6H_5.N:N.CH_3$ und auch Styrol $C_6H_5.CH:CH_2$, während isolierte Doppelbindungsgruppen und auch Benzol allein im Spektralgebiet von 200—800 mμ keine derartige Bande zeigen.

Weiterhin vermag W. Dilthey nicht anzuerkennen, daß z. B. gemäß den Formeln III und IV positive Gruppen wie NR_2, OR, SR in Konjugation mit Doppelbindungsgruppen treten und Endglieder eines konjugierten Systems werden können.

I $\left[\text{C}_6\text{H}_5\text{-}\text{C}_6\text{H}_4\text{-}.C(C_6H_5):C_6H_4:\overset{+}{A}\right]X^-$

II $\left[\text{C}_6\text{H}_5\text{-}\text{C}_6\text{H}_4\text{-}.N:\overset{+}{N}H.C_6H_5\right]X^-$

$A = N(CH_3)_2,\ SCH_3,\ OCH_3$

III $\left[A.C_6H_4.C(C_6H_5):C_6H_4:\overset{+}{A}\right]X^-$

IV $\left[A.C_6H_4.N:\overset{+}{N}H.C_6H_5\right]X^-$

---

[1]) F. Henrich, Theorien der organischen Chemie, S. 269 (1924); W. Nernst, Theoretische Chemie, S. 367 (1926); W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie II, 100 (1931).

[2]) A. Burawoy, Ber. 63, 3157 (1930).

Auch dies geht aus den Untersuchungen von J. W. Brühl[1]), K. v. Auwers[2]) und F. Eisenlohr[3]) hervor; denn auch positive Gruppen rufen in Bindung an einen Benzolkern oder eine Doppelbindungsgruppe, z. B. im Anilin, p-Oxybenzaldehyd, β-Methoxy-styrol $C_6H_5.CH:CH.OCH_3$, Exaltationen hervor, wodurch ihre Fähigkeit zur Konjugation erwiesen ist.

Auch diese ebenfalls allgemein[4]) angenommene Tatsache ist von mir erneut[5]) bestätigt worden; denn die Spektren von Amylnitrit, Diäthylnitrosamin, Thioacetamid $H_2N.C(CH_3):S$ und Dithioessigsäure-äthylester $RS.C(CH_3):S$ zeigen Banden großer Intensität (K-Banden). Danach können auch positive Gruppen wie NR_2, OR, SR in Konjunktion mit Doppelbindungsgruppen treten, also mit diesen konjugierte Systeme ausbilden. Dies geht vor allem auch daraus hervor, daß „positive Gruppen bathochrom nur wirken, wenn sie in Konjunktion mit dem die Lichtabsorption verursachenden konjugierten System treten, also nur dann, wenn sie Endglieder eines solchen Chromophorsystems sind", dagegen bei „Substitution von R-Chromophoren und bei Substitution von K-Chromophoren (in Verzweigungen konjugierter Systeme), d. h. wenn sie nicht Endglieder der Chromophorgruppe sind, auch nicht auf die dieser zugehörige Bande bathochrom wirken."

Dies konnte durch eine große Anzahl von Beispielen, sowohl bei den homöopolaren, als auch bei den heteropolaren Verbindungen belegt werden.[6]) Es bleibt unverständlich, daß W. Dilthey alle diese Tatsachen unberücksichtigt läßt.

Schließlich sei zu dem Einwand, der Begriff eines konjugierten Systems müßte von mir unter dem Zwange seiner umfassenden Anwendung in so verschiedenem Sinne gehandhabt werden, daß man die Thielesche Theorie kaum wiedererkennt,

---

[1]) J. W. Brühl, Ber. **40**, 878 (1907).

[2]) K. v. Auwers, Ber. **44**, 3514 (1911); **47**, 1285 (1914); Ann. Chem. 422, 160 (1921).

[3]) F. Eisenlohr, Ber. **44**, 3188 (1911).

[4]) Vgl. u. a. H. Decker, Ber. **38**, 2495 (1905); H. Kauffmann, Die Valenzlehre, Stuttgart 1911; J. W. Brühl, a. a. O.: K. v. Auwers, a. a. O.; F. Eisenlohr, a. a. O.; K. Gebhard, dies. Journ. [2] **84**, 561 (1911); W. König, dies. Journ. [2] **112**, 1 (1926); E. Weitz, Ztschr. Elektrochemie **34**, 538 (1928); F. Henrich, a. a. O.; W. Nernst, a. a. O.

[5]) A. Burawoy, Ber. **63**, 3157 (1930).

[6]) A. Burawoy, Ber. **63**, 3161, 3167 (1930); **64**, 468—470 (1931).

und Additionen seien an den von mir angenommenen konjugierten Systemen, z. B. in den Verbindungen I und II, nicht realisierbar, folgendes bemerkt: J. Thiele hat aus dem Verhalten organischer Verbindungen mit mehrfachen Bindungen bei Additionsreaktionen unter Zugrundelegung seiner Partialvalenzentheorie gefolgert, daß bei Vorhandensein benachbarter Doppelbindungsgruppen diese wie ein neues, in sich abgeschlossenes System wirken. Alle diese Additionsreaktionen sind aber, worauf schon J. Thiele selbst[1]) teilweise hingewiesen hat, abhängig von äußeren Einflüssen, wie der Eigenart der Addenden, den energetischen und sterischen Einflüssen, und dürfen deshalb nur mit größter Vorsicht zu Rückschlüssen auf die Konstitution herangezogen werden.[2])

Über den wahren Zustand eines Moleküls können nur solche Eigenschaften etwas aussagen, die frei von äußeren Einflüssen sind. Dies sind vor allem die physikalischen Eigenschaften, in erster Linie Molrefraktion und Lichtabsorption. Diese Erscheinungen führen uns in der Erkenntnis über das Wesen der konjugierten Systeme wesentlich weiter als die Additionsreaktionen, von denen J. Thiele ausging. Aus ihnen folgt eindeutig, daß Konjunktionen von Doppelbindungen auch in aromatischen Resten und durch aromatische Reste verlaufen, und daß auch positive Gruppen in Konjunktion mit Doppelbindungsgruppen oder bereits vorhandenen konjugierten Systemen treten können. Ob eine Addition an den Enden solcher Systeme eintritt oder nicht, hängt von äußeren Einflüssen ab. Solche Additionen sind daher nur in wenigen speziellen Fällen, vor allem bei aliphatischen, homöopolaren Verbindungen realisierbar. Sie sind zwar für die Existenz konjugierter Systeme beweisend, keineswegs aber ihre notwendige Folge.

Die Auffassung der konjugierten Systeme, die aus meinen optischen Untersuchungen folgt, entnimmt der überholten Thieleschen Theorie nur die Tatsache, daß benachbarte Doppelbindungsgruppen die Fähigkeit besitzen, zu neuen, in sich abgeschlossenen sogenannten konjugierten Systemen zusammenzutreten. Sie geht darüber hinaus durch die Fest-

[1]) J. Thiele, Ann. Chem. 306, 87 (1899).
[2]) Vgl. hierzu auch A. Burawoy, Ber. 65, 946 (1932).

stellung, daß auch positive Gruppen in Konjunktion mit Doppelbindungsgruppen treten können, und daß die Ausbildung solcher Systeme nicht, wie J. Thiele angenommen hat, in allen Molekülen einer Verbindung, sondern nur in einem Teil derselben erfolgt.[1]) Auch wird die Partialvalenzenhypothese von J. Thiele von mir nicht aufgenommen.

Aus den Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Lichtabsorption und Konstitution können einwandfrei, d. h. hypothesenlos, nur optische Gesetzmäßigkeiten gefolgert werden, deren Feststellung und Zusammenfassung unter möglichst wenige höhere Gesichtspunkte das Ziel jeder Untersuchung sein muß und auch meiner Untersuchungen war. Hierbei konnte gezeigt werden, daß (abgesehen von den R-Chromophoren) das Vorhandensein konjugierter Systeme — worunter im wesentlichen alle in Formel V wiedergegebenen Gruppierungen

V $\mathbf{A}\text{—}[CH{:}CH]_n\text{—}CH{:}\mathbf{B}$

$A{=}R,\ OR,\ SR,\ NR_2,\ O^-$; $\quad \mathbf{B}{=}CR_2,\ NR,\ O,\ S,\ \overset{+}{N}R_2,\ \overset{+}{O}R,\ \overset{+}{S}R$

zu verstehen sind — für das Auftreten der Absorptionsbanden, die in den Spektren organischer Verbindungen zwischen etwa 200 und 800 mμ liegen, stets erforderlich ist. Wie der Bindungszustand solcher Systeme ist, darüber habe ich vorläufig ausdrücklich[2]) im Gegensatz zu J. Thiele nichts ausgesagt, da jede Vorstellung hierüber heute nur hypothetisch sein kann, während ich bemüht war, im Gegensatz zu den bisher im allgemeinen recht gefühlsmäßig begründeten, hypothetischen Auffassungen die Ergebnisse meiner optischen Untersuchungen frei von Hypothesen zu halten.

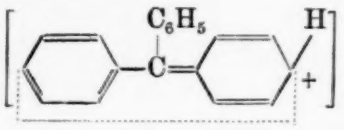
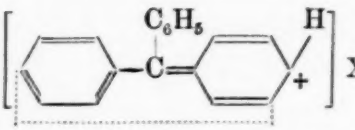
Die Tatsache allein, daß die von mir gegebene, aus den optischen Untersuchungen folgende Auffassung konjugierter Systeme über die Thielesche Theorie hinausgeht und von ihr abweicht, spricht selbstverständlich keineswegs gegen diese Auffassung, wie W. Dilthey meint.

Was die aus den optischen Untersuchungen folgende, in Formel VI wiedergegebene Konstitution des Triphenyl-methyl-Ions anbetrifft, so ist es richtig, daß von mir ein Beweis

---

[1]) Vgl. hierzu A. Burawoy, Ber. **64**, 474 (1931); **65**, 947 (1932).
[2]) A. Burawoy, Ber. **64**, 490 (1931); **65**, 947 (1932).

für die Fähigkeit des positiv geladenen C-Atoms zur Konjugation nicht gegeben ist. Daher ist es tatsächlich wahrscheinlicher, zum mindesten hypothesenfreier, daß das Triphenylmethyl–Ion die Konstitution VII besitzt, wonach das positiv geladene C-Atom zwar die Ausbildung eines konjugierten Systems hervorruft, aber dem konjugierten System nicht angehört.[1])

VI  VII 

W. Dilthey schreibt nun weiter: „Damit wären nach Burawoy auf Grund von allein maßgeblichen optischen Messungen im Triphenylcarbenium–Ion alle drei Phenylreste voneinander verschieden! Dabei genügt als Erklärung der eigentlichen Wirkung eines konjugierten Systems, wenn es wirklich vorhanden ist, der Hinweis, daß in ihm alle paarweise auftretenden Einzelchromophore im gleichen, also verstärkenden Sinne auf ein heteropolares Hauptchromophor wirken können."

Hier übergeht W. Dilthey die von mir gegebene Argumentation, mit der sich doch jede Kritik auseinandersetzen muß. Es genügt daher verkürzt aus meinen früheren[2]) Ausführungen zu zitieren:

„Erstens zeigt ein optischer Vergleich der durch die positiven Gruppen NR_2, OR substituierten Triarylmethyl–Salze die Eigentümlichkeit, daß die erste und zweite positive Gruppe[3]) stark bathochrom, die dritte positive Gruppe schwach hypsochrom wirken. Zweitens ergibt ein Vergleich der optischen Wirkung der verschiedenen positiven Gruppen, daß die ersten positiven Gruppen in der Reihe $NR_2 < OR$ zunehmend, die zweiten positiven Gruppen aber in der hierzu verschiedenen Reihenfolge $OR < NR_2$ zunehmend bathochrom wirken; denn einerseits wandert die Absorptionsbande vom Triphenylmethyl–Ion zum p-Dimethylamino- und p-Methoxytriphenylmethyl–Ion nach Rot, wobei ihre Bandenmaxima bei den Schwingungszahlen 2280, ca. 2173 und 2127 liegen; andererseits wird das Bandenmaximum der monosubstituierten Triarylmethyl–Salze (VIII) durch Einführung der zweiten positiven Gruppe (IX) bei der Substitution durch die Dimethylaminogruppe ($A{=}N(CH_3)_2$) sehr stark von S. Z. (Schwingungszahl) = ca. 2173 nach S. Z. = 1613, bei der durch die Meth-

[1]) Danach würde das positiv geladene Kohlenstoffatom nicht die Eigenschaften eines auxochromen Atoms haben.

[2]) Vgl. A. Burawoy, Ber. **64**, 1637 (1931).

[3]) Als erste, zweite bzw. dritte positive Gruppe sind die in para-Stellung der drei Benzolkerne befindlichen positiven Gruppen zu verstehen.

oxylgruppe ($A{=}OCH_3$) wesentlich schwächer von S. Z. = 2127 nach S. Z. = 2000 verschoben. Hieraus folgt: Die ersten positiven Gruppen wirken in anderer Weise bathochrom als die zweiten positiven Gruppen, während die dritten positiven Gruppen sogar schwach hypsochrom wirken. Alle drei positiven Gruppen und damit die drei Peripheriereste besitzen danach verschiedene Funktionen."

VIII $[A.C_6H_4.(C_6H_5)_2C]X$ IX $[C_6H_5.(A.C_6H_4)_2C]X$.

Daß auch bei den nicht durch positive Gruppen substituierten, einfachen Triaryl-methyl–Ionen die Peripheriereste verschieden sind, ist gleichfalls ebenda einwandfrei nachgewiesen worden, auf welche Ausführungen der Kürze halber verwiesen sei.

Die Peripheriereste der Triaryl-methyl–Ionen sind also verschieden! Danach genügt keineswegs zur Erklärung der optischen Eigentümlichkeiten der von W. Dilthey gegebene Hinweis. Die von ihm angenommenen symmetrischen Formeln X und XI stehen vielmehr im direkten Widerspruch zu der Verschiedenheit der Peripheriereste! Ähnliches gilt für zahlreiche andere organische Verbindungen und Ionen.

X $\left[\begin{matrix}H_2N{-}C_6H_4\\H_2N{-}C_6H_4\\H_2N{-}C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!C\bullet\right]X$ XI $\left[\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C\bullet\right]X$.

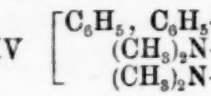
Wie unberechtigt die Einwände W. Diltheys sind, geht aber schon daraus hervor, daß gerade die Ergebnisse seiner letzten Arbeit, die von ihm nicht erklärt werden können, nach meinen Ausführungen selbstverständlich sind und erst kürzlich[1]) von mir an einem anderen Beispiel dargelegt worden sind, also vorauszusehen waren!

Nach W. Dilthey sind nämlich im Spektrum des Biphenylgrüns (XII) ebenso wie in dem des Malachitgrüns (XIII) zwei Absorptionsbanden im sichtbaren Spektralgebiet vorhanden. Von diesen ist die langwelligere fast gar nicht von 624 mμ nach 626 mμ, die zweite sehr wesentlich von etwa 416 mμ nach 456,4 mμ gegenüber den entsprechenden Banden des Malachitgrüns nach Rot verschoben. Diese Erscheinungen stehen im Widerspruch zu der von W. Dilthey gegebenen symmetrischen Formulierung XIV, nach der sowohl das Auftreten der Doppelbande, als auch die verschiedene Wirkung

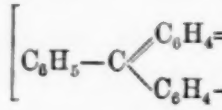
[1]) A. Burawoy, Ber. 64, 1641 (1931).

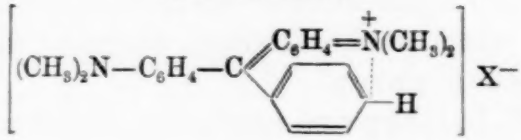
der neu eingeführten Phenylgruppe auf die zwei Banden unverständlich bleiben muß.

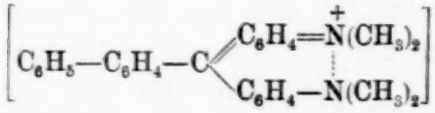
XII $[(C_6H_5.C_6H_4)((CH_3)_2N-C_6H_4)_2C]X$ XIII $[(C_6H_5)((CH_3)_2N-C_6H_4)_2C]X$

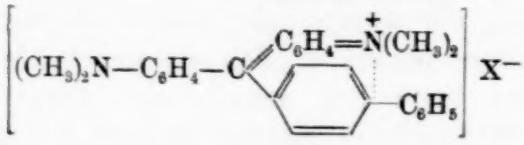
XIV 

Demgegenüber ist nach meinen früheren Ausführungen[1]) das Auftreten der zwei Banden im Spektrum des Biphenylgrüns ebenso wie beim Malachitgrün (XV, XVI) auf das Vorhandensein zweier konkurrierender konjugierter Systeme zurückzuführen, die in verschiedenen elektronenisomeren Molekülen (XVII, XVIII) ausgebildet sind. Beim Übergang des Moleküls XV zum Molekül XVII tritt deshalb keine wesentliche bathochrome Verschiebung der zugehörigen Bande ein, weil die neu eingeführte Phenylgruppe nur indirekt durch die Vermittlung einer anderen Phenylgruppe in Beziehung zum chromophoren konjugierten System steht. Demgegenüber wird beim Übergang des elektronenisomeren Moleküls XVI zum Molekül XVIII die zugehörige Bande stark bathochrom verschoben, weil hierbei die neu eingeführte Phenylgruppe direkt an das auxochrome Atom gebunden ist.[2])

XV 

XVI 

XVII 

XVIII 

[1]) A. Burawoy, Ber. **64**. 473, 1643 (1931).

[2]) Näheres und Einzelheiten vgl. A. Burawoy, Ber. **64**, 1641 (1931). Auxochrome Atome sind die Endatome der konjugierten Systeme (K-Chromophore); vgl. Begründung, II. Mitteilung, a. a. O.

W. Dilthey faßt seine Ausführungen mit folgenden Worten zusammen: „Heute müssen wir sagen: Der ionoiden Salzformel gebührt das Primat aller Farbsalzformulierungen, sie kann nicht so nebenbei aus unpolaren chinoiden oder chinoliden Formen hergeleitet werden. Von ihr ausgehend führt kein vernünftiger Weg zur chinoiden oder chinoliden Form."

Auch hierzu kann ich nur wiederholt zitieren:[1])

„Zwar ist die (heute doch von keiner Seite bestrittene) Feststellung, daß die Lichtabsorption Ionen zuzuschreiben ist, sehr wesentlich; doch sagt dies über die Beziehungen zwischen Lichtabsorption und Konstitution gar nichts aus. Die Frage nach der Ursache der Lichtabsorption ist vielmehr eine solche nach der Konstitution der Ionen. Jede Farbtheorie, die diese Frage offen läßt, muß demnach als nichtsagend, ja irreführend abgelehnt werden!"

Recht widerspruchsvoll ist es, wenn W. Dilthey zwar immer wieder darauf hinweist, daß ein Eindringen in die Konstitution der Ionen heute nicht möglich sei, auf der anderen Seite aber dennoch versucht, die Erscheinungen der Lichtabsorption zu erklären. Seine Ausführungen sind formeller Natur. Sie entbehren bereits einer exakten Grundlage; denn sie stützen sich nicht auf die ausgemessenen Spektren, sondern auf die dem Auge zugängliche Farbe der Verbindungen. Für sie gilt, was ich kürzlich[2]) allgemein ausführte: „Eine derartige Problemstellung besitzt keinerlei Bedeutung. Nicht die Formulierung, die letzten Endes stets eine Sache des Geschmacks, der Zweckmäßigkeit und Vereinbarung ist, sondern stets das der Formulierung zugrunde liegende Gesetz ist wesentlich."

Wenn W. Dilthey gegenüber meiner Feststellung, daß in Ionen stets konjugierte Systeme die Absorption verursachen, meint: „Einen solch tiefen Einblick in die Farbstoffmolekeln zu haben, kann doch wohl niemand behaupten", so vermag ich nur auf meine früheren Arbeiten hinzuweisen, in denen ich nicht behauptet, sondern den Nachweis erbracht habe, daß dies durchaus möglich sei!

---

[1]) A. Burawoy, Ber. **64**, 463 (1931).
[2]) A. Burawoy, Ber. **65**, 942 (1932).

Die Einwände W. Diltheys sind nicht berechtigt und lassen erneut die meinen Ausführungen zugrunde liegende Beweisführung unberücksichtigt. Die Verknüpfung der Lichtabsorption mit bestimmten konstitutiven Eigentümlichkeiten der organischen Verbindungen ist heute durchaus und sogar in einfachster Weise möglich. Für das Auftreten von Absorptionsbanden im Gebiete von 200—800 mμ der Spektren organischer Verbindungen sind ungesättigte Atome freier Monoradikale und als Biradikale auftretende Moleküle (R-Chromophore) oder konjugierte Systeme (K-Chromophore) erforderlich.

Nachbemerkung bei der Korrektur: Inzwischen hat W. Dilthey, diesmal gemeinsam mit R. Wizinger, sich erneut gegen meine Arbeiten gewendet [Ber. **65**, 1329 (1932)]. Auch diese Ausführungen sind unberechtigt. Sie enthalten zahlreiche tatsächliche Irrtümer und lassen wiederum das Tatsachenmaterial meiner Arbeiten, aber auch das der anderen Literatur unberücksichtigt. Vor allem äußern die Autoren ernstlich die Ansicht, daß der Vergleich der dem Auge sich ergebenden Farbe des p-Dimethylamino-triphenylmethyl-perchlorats und des p-Methoxy-triphenylmethyl-perchlorats im festen Zustand einwandfreier sei als ein Vergleich der Spektren ihrer Lösungen. An anderer Stelle werde ich nun auch auf diese „Einwände“ näher eingehen müssen.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der II. Universität Moskau

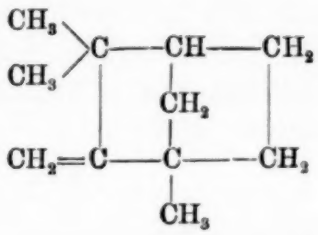
Über einige Derivate des 4-Methylcamphers im Zusammenhang mit seiner Struktur

Von **S. Nametkin** und **Lydia Brüssoff**

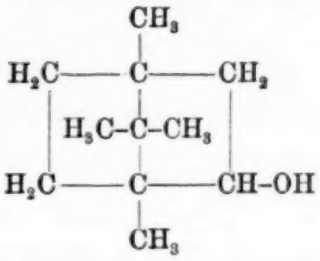
(Eingegangen am 3. Oktober 1932)

Durch eine Reihe von Versuchen ist von uns nachgewiesen worden, daß das Hydratationsprodukt von α-Methylcamphen (I) die Struktur von 4-Methylisoborneol (II) besitzen muß, eine Struktur, für die die symmetrische Anordnung von Methylgruppen in diesem bicyclischen System charakteristisch ist.

I



II



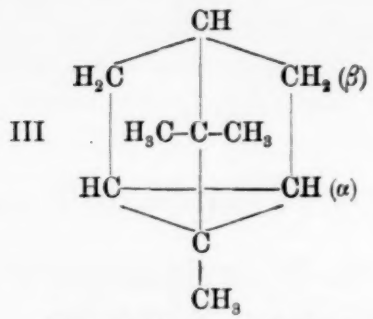
Obwohl diese Struktur des Methylisoborneols aus α-Methylcamphen von uns in unserer Abhandlung verschiedenartig bewiesen wurde[1]), und später auch von M. Bredt-Savelsberg und Buchkremer bestätigt wurde[2]), hielten wir es für notwendig, unsere Folgerungen einer erneuten Prüfung zu unterziehen. Die vorliegende Arbeit soll einen derartigen Versuch darstellen. Ferner teilen wir ihre theoretischen Voraussetzungen mit.

Bekanntlich entsprechen dem Campher zwei tricyclische Kohlenwasserstoffe: Tricyclen (III) und Isocyclen (IV), welche sich durch die Lage des tricyclischen Ringes in Beziehung zu den einzelnen Methylgruppen unterscheiden.

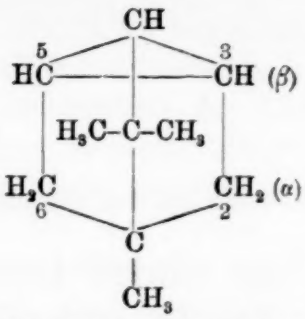
---

[1]) Ann. Chem. **459**, 144 (1927).

[2]) Ber. **64**, 601 (1931).



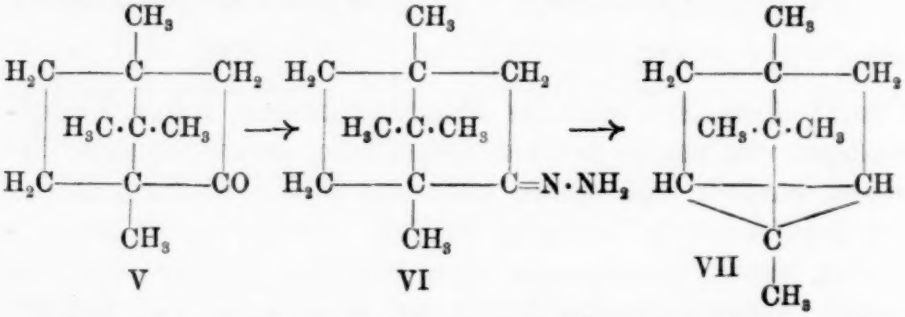
III



IV

Besitzt der Methylcampher tatsächlich eine symmetrische Struktur und nimmt die vierte Methylgruppe darin die Stellung 4 ein, so müssen wir, indem wir zu tricyclischem Kohlenwasserstoff übergehen und den Ring in α- oder β-Stellung schließen, denselben tricyclischen Kohlenwasserstoff erhalten. Oder, mit anderen Worten, Methylcyclen und Methylisocyclen müssen identisch sein.

Den ersten Übergang zum tricyclischen Kohlenwasserstoff (Methylcyclen) erzielen wir durch Oxydation des Methylcampherhydrazons durch Quecksilberoxyd, nach H. Meerwein und van Emster.[1]) Diese Methode wurde von uns bereits früher auf diesen Fall angewandt und der entsprechende Kohlenwasserstoff unter dem Namen „Methylcyclen" beschrieben, wie es aus dem folgenden Schema ersichtlich ist.[2])



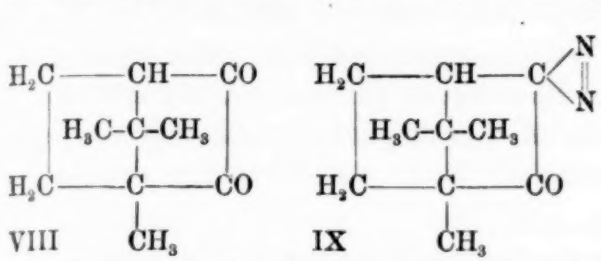
Um den zweiten Kohlenwasserstoff zu gewinnen, haben wir eine Methode, der Bredt und Holz[3]) sich für die Ge-

[1]) Ber. 53, 1820 (1920).

[2]) Methylcyclen wurde von uns erhalten und beschrieben, als die wirkliche Struktur des Methylcamphers noch unbekannt war. Deshalb wurde von uns in unserer früheren Arbeit dem Methylcyclen eine auf einer alten, von uns späterhin widerlegten Formel des Methylisoborneols und auf der daraus gefolgerten Formel des Methylcamphers beruhende Struktur gegeben. Vgl. Ber. 57, 1258 (1924).

[3]) Dies. Journ. [2] 95, 133 (1917).

winnung von Isocyclen bedient hatten, d. h. den Übergang von Campherchinon und Diazocampher zum tricyclischen Keton, Camphenon (Isocyclenon)[1]) und Oxydation dessen Hydrazons angewendet. Bredt und Holz stellten fest, daß die Ringschließung in diesem Falle in β-Stellung stattfindet.

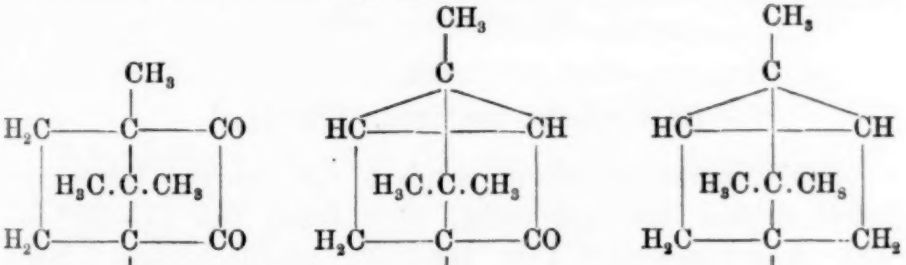


VIII IX X

Um die Richtigkeit unserer Vorstellung von der Struktur des 4-Methylisoborneols aus α-Methylcamphen nachzuprüfen, bedienten wir uns der analogen Umwandlungen.

Wir gingen zunächst von dem entsprechenden Methylcampher aus, erhielten ein ihm entsprechendes Methylcampherchinon (VIII) und kamen dann über Methyldiazocampher (IX) zum Methylisocyclenon (Methylcamphenon) (X). Durch Abbau des Hydrazons dieses Ketons nach der Methode von Kischner-Wolf erhielten wir schließlich den entsprechenden tricyclischen Kohlenwasserstoff.

Nehmen wir für die Struktur des Methylcamphers eine Formel mit symmetrischer Stellung der Methylgruppen, so erhalten wir für die genannten Umwandlungen ein Schema, nach dem der genannte tricyclische Kohlenwasserstoff sich als der nächsthöhere Homologe des von G. Wagner und Brikner[2]) durch Abspaltung des Chlorwasserstoffs aus Bornylenchlorhydrat erhaltenen Isocyclens $C_{10}H_{16}$, d. h. 4-Methylisocyclen ergibt:



XI XII XIII

[1]) Vgl. S. Nametkin u. A. Zabrodin, Ber. 59, 368 (1926).

[2]) Ж 35, 536 (1903).

Wir gelangen also zu dem wichtigen Schluß, daß bei symmetrischer Lage der Methylgruppen im Methylcampher die entsprechenden tricyclischen Kohlenwasserstoffe, das 4-Methylisocyclen (XIII) aus Isocyclenon (Methylcamphenon XII) und das 4-Methylcyclen (VII) aus dem Hydrazon des Methylcamphers (VI), identisch sein müssen, was sich im Laufe dieser Arbeit durch Versuche bestätigen ließ. Man kann diese Resultate auch als neue Bestätigung der symmetrischen Stellung der Methylgruppen im Methylcampher gemäß der von uns schon früher auf Grund einer Reihe von Versuchen erhaltenen Formel (V) betrachten.

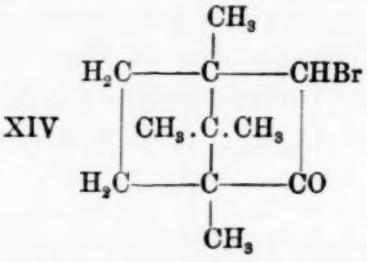
Experimenteller Teil

Als Ausgangsmaterial für die Arbeit diente, wie schon früher, Fenchon, welches über den tertiären Methylfenchylalkohol, Methylcamphen (I) und 4-Methylisoborneol (II) in 4-Methylcampher verwandelt wurde.

Bevor wir den erwähnten komplizierten Übergang von 4-Methylcampher zum Methylisocyclenon (X) über Methylcampherchinon (VIII) usw. unternahmen, hatten wir diesen Übergang durch ein einfacheres Verfahren zu erzielen versucht und zwar durch Anwendung des bisher nicht beschriebenen α-Brommethylcamphers (XIV).

α-Brommethylcampher,

XIV



(Mitbearbeitet von Stud. B. Melzer)

Bei Zimmertemperatur reagiert das trockne Brom mit Methylcampher fast gar nicht, aber schon bei 75—80° beginnt Bromwasserstoff sich reichlich auszuscheiden. Nach 3—4 stündigem Erwärmen war die Reaktion vollendet. Das Gemisch wurde in Eiswasser gegossen, der ausgeschiedene Brom-methylcampher filtriert, mit Wasser und verdünnter

Ätzkalilösung gewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute an Brom-methylcampher aus äquimolekularen Mengen von Brom und Methylcampher ist fast theoretisch. Nach zwei oder drei Krystallisationen wird Brom-methylcampher als fast farblose krystallinische Masse vom Schmp. 126—128° erhalten. Am Licht wird er ziemlich schnell gelb.

0,1321 g Subst.: 0,2610 g CO_2, 0,0845 g H_2O. — 0,1823 g Subst.: verbrauchten 13,25 ccm $AgNO_3$ (0,0567 N) (nach A. Stepanoff).

$C_{11}H_{17}OBr$	Ber. C 53,86	H 6,99	Br 32,61
	Gef. „ 53,88	„ 7,16	„ 32,94

Ätzkalilösung (1 : 2) reagiert mit Brom-methylcampher nicht, auch nicht bei 3 stündigen Erhitzen auf 80—85°.

Alkoholische Alkalilösung ebenso wie Natriumphenolat führen den Brom-methylcampher beim Erwärmen wieder in Methylcampher über. Analog reagiert Semicarbazid in Alkohollösung schon bei Zimmertemperatur, und zwar erzeugte ein Überschuß dieses Reagens statt des zu erwartenden Semicarbazons des Brom-methylcamphers das von uns schon früher beschriebene Semicarbazon des Methylcamphers (aus Alkohollösung Nadeln mit Schmp. 250—251°).

Ganz andere Ergebnisse erhielten wir beim Erwärmen von Brom-methylcampher (1 Teil) mit Äthylanilin (2 Teile). Das Erwärmen des Gemisches auf dem Ölbade bei 150—160° dauerte 10 Stunden, wonach es in kaltes mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen wurde. Der in Salzsäure ungelöst gebliebene Stoff wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert und als feines hellgelbes Pulver mit dem Schmp. 114—116° erhalten.

0,1145 g Subst.: 0,2272 g CO_2, 0,0710 g H_2O. — 0,1960 g Subst.: verbrauchten 15,14 ccm $AgNO_3$ (0,0532 N) nach A. Stepanoff.

$C_{11}H_{17}OBr$	Ber. C 53,86	H 6,99	Br 32,61
	Gef. „ 54,12	„ 6,94	„ 32,84

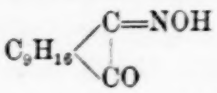
Äthylanilin verwandelt also den Brom-methylcampher in eine dem Ausgangsstoffe isomere Substanz. Die nähere Untersuchung dieser Reaktion erfolgt demnächst.

Alle Versuche, das Methylisocyclenon durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus Brom-methylcampher (XIV) zu erhalten, haben sich also als vergeblich erwiesen; bekanntlich

führt die Einwirkung von wäßrigem und alkoholischem Alkali auf Bromcampher zu ähnlichen Ergebnissen.

Wir waren also gezwungen, für die Gewinnung des erwähnten tricyclischen Ketons, die klassische Methode anzuwenden, also es über die entsprechenden Homologen des Isonitrosocamphers, Campherchinons usw. darzustellen.[1])

Methylisonitrosocampher,



Für die Gewinnung des Methylisonitrosocamphers und weiter des Methylcampherchinons hat sich die von Palmen für Gewinnung des Isonitrosocamphers und Campherchinons neuerdings vorgeschlagene Methode[2]) als brauchbar erwiesen. 30 g Methylcampher (Schmp. 168—169°) wurden in 100 ccm Benzin (Siedepunkt bis 100°) gelöst. Dieser Lösung wurden 15 g Natriumamid zugesetzt und während der Abkühlung dieses Gemisches in Eiswasser wurden teilweise noch 20 g in 20 ccm desselben Benzins gelöstes Äthylnitrit hinzugegeben. Das Gemisch wurde 5 Tage lang bei 5—7° stehen gelassen. Dann wurde das gebildete Natronsalz des Methylisonitrosocamphers in Wasser gelöst, die Lösung mit Äther gewaschen und mit 7% Essigsäure behandelt. Es wurden somit 23 g Methylisonitrosocampher gewonnen, der nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 174—175° schmolz.

0,1051 g Subst.: 0,2609 g CO_2, 0,0835 g H_2O. — 0,1425 g Subst.: 9,6 ccm N (21°, 756 mm).

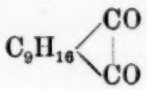
$C_{11}H_{17}O_2N$	Ber. C 67,64	H 8,78	N 7,18
	Gef. „ 67,70	„ 8,89	„ 7,59

Methylisonitrosocampher stellt einen fast farblosen feinkrystallinischen Stoff dar. Beim Umkrystallisieren aus Petroleumäther fällt er in Form von feinsten Drusen.

---

[1]) Vor kurzem hat M. Bredt-Savelsberg 4-Methyl-Isonitrosocampher und 4-Methyl-Campherchinon beschrieben [Ber. **65**, 7 (1932)]. Diese Derivate des 4-Methyl-Camphers waren von uns schon früher erhalten und im russischen Journale beschrieben. Vgl. ЖК **62**, 341 (1930); Chem. Zentralbl. **1931**, I, 1751.

[2]) Ann. Acad. Scient. Fennical A. **29**, No. 9, 3—22; Chem. Zentralbl. **1927**, II, 2297.

Methylcampherchinon (XI), 

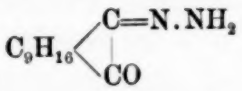
20 g Methylisonitrosocampher wurden im gleichen Volumen 40prozent. Formalins und konz. Salzsäure gelöst und auf dem siedenden Wasserbade während 3 Stunden erhitzt. Es wurde ein gelber krystallinischer Stoff (18 g) ausgeschieden, der nach Krystallisieren aus Alkohol einen Schmelzpunkt von 199 bis 200° ergab.

0,1115 g Subst.: 0,2994 g CO_2, 0,0891 g H_2O.

$C_{11}H_{16}O_2$	Ber. C 73,28	H 8,96
	Gef. „ 73,23	„ 8,94

Seinem Aussehen nach ist Methylcampherchinon dem Campherchinon ähnlich. Es ist ein Stoff von heligelber Farbe. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet er nadelförmige dendritische Krystalle.

Hydrazon des Methylcampherchinons,

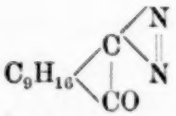


Einer siedenden Lösung von 26 g Methylcampherchinon in 25 ccm Alkohol wurden 16 g Hydrazinhydrat zugesetzt. Das Gemisch wurde während 5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Zu Ende der Reaktion konnte man eine ausgeschiedene Ölschicht beobachten. Das auf Eis gegossene Öl erstarrte zu einer krystallinischen Masse von hellgelber Farbe. Es wurden 24 g Hydrazon vom Schmp. 108—109° gewonnen.

0,1090 g Subst.: 0,2743 g CO_2, 0,0905 g H_2O. — 0,1412 g Subst.: 18,6 ccm N (20°, 744 mm).

$C_{11}H_{18}ON_2$	Ber. C 67,98	H 9,34	N 14,43
	Gef. „ 68,63	„ 9,29	„ 14,72

Das Hydrazon ist ein fast farbloser, leicht in allen organischen Lösungsmitteln löslicher Stoff von unklarer krystallinischer Form.

Methyldiazocampher, 

18 g dieses Hydrazons wurden durch gelbes Quecksilberoxyd in Petroleumätherlösung oxydiert. Nach 8stündigem Erhitzen

auf dem Wasserbade wurde die Lösung der Diazoverbindung dekantiert und der Rückstand mit demselben Lösungsmittel mehrmals gewaschen. Nach Entfernung desselben blieben 14 g des Methyldiazocamphers zurück, der nach Umkrystallisieren aus Petroleumäther den Schmelzpunkt von 87—90° aufwies.

0,1165 g Subst.: 0,2950 g CO_2, 0,0874 g H_2O. — 0,1466 g Subst.: 18,7 ccm N (19°, 756 mm).

$C_{11}H_{16}ON_2$	Ber. C 68,70	H 8,39	N 14,58
	Gef. „ 69,06	„ 8,40	„ 14,51

Methyldiazocampher ist ein orangegelber leicht in allen organischen Lösungsmitteln löslicher Stoff von unklarer krystallinischer Form.

Methylisocyclenon (Methylcamphenon), $C_{11}H_{16}O$ (XII)

Der Übergang von Methyldiazocampher zum Methylisocyclenon wird leicht durch Erwärmen der Diazoverbindung in Gegenwart von metallischem Kupfer erzielt.

10 g Methyldiazocampher wurden sorgfältig mit 15 g Kupferbronze vermischt und das Gemisch allmählich aus einem Kölbchen mit tief angeschmolzenem Ableitungsrohr überdestilliert.

Das Erhitzen erfolgte vorsichtig direkt über der Flamme eines Brenners, wobei eine neue Portion des Gemisches jedes Mal nach vollständiger Zersetzung der vorigen Portion und nach Abkühlung des Apparates zugesetzt wurde. Nach der Zersetzung der ganzen Menge des Gemisches wurde der Inhalt des Kolbens mit trockenem Äther behandelt, der Niederschlag (Kupferbronze) noch mehrmals mit demselben Lösungsmittel gewaschen, wonach er wieder zur Zersetzung einer neuen Portion der Diazoverbindung brauchbar wurde. Dann wurden die Ätherlösungen zusammengegossen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels empfiehlt es sich, das Methylisocyclenon einer einmaligen Destillation mit Wasserdampf zu unterwerfen, wodurch es als farblose campherartige Masse vom Schmp. 148,5—150,5° mit einem gleichzeitig an Campher und Camphenilon erinnernden Geruch erhalten wird. Nach dem Überführen durch Semicarbazon schmolz Methylisocyclenon scharf bei 150—150,6°.

0,1103 g Subst.: 0,3254 g CO_2, 0,0971 g H_2O.

$C_{11}H_{16}O$	Ber. C 80,42	H 9,83	Gef. C 80,46	H 9,85

Semicarbazon des Methylisocyclenons wird sehr leicht unter gewöhnlichen Bedingungen in der Kälte gebildet. Nach der Umkrystallisierung aus heißem Alkohol werden farblose drusenartig verkettete Lamellen, Schmp. 251—253°, erhalten.

Hydrazon des Methylisocyclenons wurde durch Erhitzen von 5 Teilen des Ketons mit 4 Teilen Hydrazinhydrat erhalten. Das Erhitzen in einer zugeschmolzenen Röhre dauerte 15 Stunden bei einer Temperatur von 200—210°. Das auf gewöhnlichem Wege ausgeschiedene Hydrazon stellt eine krystallinische Masse vom Schmp. 89—92° dar.

4-Methylcyclen (= 4-Methylisocyclen), (VII = XIII)

1 g Hydrazon des Methylisocyclenons wurde im zugeschmolzenen Rohr mit Natriumalkoholat (0,1 g Na in 10 ccm absolutem Alkohol) erhitzt. Das Erhitzen dauerte mit drei Unterbrechungen für Gasablaß 12 Stunden bei 180° am Anfang und 195° zu Ende der Operation. Nach der endgültigen Zersetzung des Hydrazons wurde der Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf abdestilliert und aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug 0,5 g aus 4-Methylisocyclen in Form einer krystallinischen Masse mit einem Schmelzpunkt von 113 bis 114°.

Bei den früheren Versuchen erhielten wir für 4-Methylcyclen einen Schmelzpunkt von 110,5—111°.[1]) Ein Gemisch von gleichen Mengen dieser Kohlenwasserstoffe wies einen Schmelzpunkt von 111—113° ohne jede Depression auf.

Es läßt sich demgemäß keinerlei Unterschied zwischen 4-Methylcyclen und 4-Methylisocyclen nachweisen.

[1]) Ber. 57, 1258 (1924).

Mitteilung aus dem Institut für organisch-chemische Technologie
der Deutschen Technischen Hochschule in Prag
(Vorstand: Prof. Dr. K. Brass)

Konstitution und Reaktionsfähigkeit

I. Mitteilung:

Die Sulfurierung des Anthrachinons

Von **Karl Lauer**

Mit 3 Figuren

(Eingegangen am 30. September 1932)

Die Anthrachinon-β-Monosulfurierung

Die bei der Sulfurierung des Anthrachinons auftretenden Erscheinungen sind so eigenartig, daß sie den Ausgangspunkt dieser Untersuchungen bildeten, die Aufschluß geben sollten über die Verhältnisse, die beim Eintritt eines Substituenten in das Anthrachinon herrschen.

Schon der Umstand, daß bei der Sulfurierung des Anthrachinons mit Schwefelsäure stets nur die β-Sulfosäuren entstehen, ist merkwürdig. Ein analoger Fall ist unbekannt. Daß dies auf die Wirkung der Carbonylgruppen zurückzuführen ist, bedarf keines Beweises. Immerhin aber ist damit noch nichts für das Verständnis einer zweiten Erscheinung gewonnen, daß nämlich auf keine Weise die Einführung einer zweiten Sulfogruppe in denselben annelierten Benzolkern gelingt, in dem die erste Sulfogruppe sitzt. Dies ist um so merkwürdiger, als sich bei der Weitersulfurierung sowohl der β-Monosulfosäure als auch der α-Monosulfosäure zwei verschiedene, dirigierende Wirkungen addieren müßten.

Behandelt man Anthrachinon mit Oleum, so erhält man die β-Monosulfosäure. Diese Sulfurierung kann unter Berücksichtigung des negativen Charakters der C=O-Gruppen als meta-Substitution aufgefaßt werden.

Die Absicht, die genauen reaktionskinetischen Daten der Sulfurierung festzulegen, zwang zum eingehenden Studium der Reaktion. Die Tatsache, daß unter den üblichen Bedingungen bei der β-Sulfurierung immer geringe Mengen von α-Monosulfosäure und α-β-Disulfosäuren entstehen, wird von M. Iljinski[1]) durch die Annahme erklärt, daß geringe Spuren von Quecksilber, die in den Ausgangsmaterialien enthalten sind, Veranlassung für die α-Sulfurierung geben. Bereits vor längerer Zeit in dieser Hinsicht unternommene Versuche schienen gegen diese Annahme zu sprechen.[2]) Bei Wiederaufnahme der Arbeit konnte jedoch gezeigt werden, daß tatsächlich Spuren von Quecksilber die Ursache der α-Sulfurierung sind.

In Tab. 1 sind die Ergebnisse einer Reihe von Versuchen zusammengestellt, aus denen wohl eindeutig hervorgeht, daß bei vollständiger Abwesenheit von Quecksilber α-Sulfurierung nicht eintritt. M. Iljinski[3]) gibt als Mittel, um anwesendes Quecksilber unwirksam zu machen, den Zusatz von Kochsalz zur Sulfurierung an. In den Versuchen 1—4 wurde die Zweckmäßigkeit dieses Zusatzes überprüft und die Verhinderung der α-Sulfurierung bestätigt. Bei diesen Versuchen wurde metallisches Quecksilber zugesetzt.

Zu den Versuchen 5—14 wurde nach verschiedenen Methoden hergestelltes Anthrachinon verwendet. Auch hier zeigte sich die Erscheinung, daß man durch Kochsalzzusatz die α-Sulfurierung zurückdrängen kann, sowie daß das Anthrachinon je nach seiner Herkunft verschiedene Mengen an α-Sulfosäuren liefert, auch wenn Quecksilber analytisch nicht mehr nachweisbar ist.

Da somit die Bildung der α-Sulfosäuren bei der β-Sulfurierung durch anwesendes Quecksilber bedingt scheint, liegt in diesen beiden Reaktionen keine Konkurrenzreaktion zweier Isomerer vor, sondern zwei grundsätzlich verschiedene Reaktionen. Zur Bestätigung dieser Anschauung wurde eine weitere Reihe von Versuchen durchgeführt (Tab. 2), wobei das Mengen-

[1]) J. Houben, Das Anthracen und die Anthrachinone, Leipzig 1929, S. 296.

[2]) K. Lauer, dies. Journ. **130**, 214 (1931).

[3]) A. a. O.

Tabelle 1

Nr.	Rückanthrachinon g = %	Silbersalz %	β-Disulfosäure %	α-Säuren %	Bemerkung
1	47,6 = 45,8	85,8	10,2	5,0	techn. Anthr. I
2	48,0 = 46,2	86,1	13,2	0,7	desgl. mit 10 % NaCl
3	46,9 = 45,1	84,8	14,8	0,4	techn. Anthr. I mit 0,05 % Hg
4	47,1 = 45,3	85,3	14,2	0,5	techn. Anthr. I mit 0,1 % Hg
5	45,3 = 43,6	83,6	10,8	5,6	techn. Anthr. II
6	45,7 = 43,9	84,2	15,0	0,8	desgl. mit 10 % NaCl
7	46,6 = 44,8	85,4	10,2	4,4	techn. Anthr. III
8	44,6 = 42,9	84,6	14,8	0,6	desgl. mit 10 % NaCl
9	45,5 = 43,8	84,5	12,6	2,9	techn. Anthr. mit HNO_3 behandelt
10	46,1 = 44,3	83,9	15,7	0,4	desgl. mit 10 % NaCl
11	47,5 = 45,6	85,2	10,2	4,6	Rückanthr. einmal verwendet
12	45,2 = 43,5	85,4	14,0	0,6	desgl. mit 10 % NaCl
13	48,0 = 46,2	84,8	12,1	3,1	Rückanthr. zweimal verwendet
14	47,5 = 45,6	83,7	15,9	0,4	desgl. mit 10 % NaCl

Die Versuche wurden nach den Angaben einer früheren Arbeit [dies. Journ. [2] **130**, 202 (1931)] ausgeführt. Ansatz: 104 g Anthrachinon; 100 % d. Th. SO_3 als 20prozent. Oleum; Dauer 4 Stunden; Temperatur 140°. Das Oleum wurde aus besonders gereinigter Schwefelsäure und kryst. Schwefeltrioxyd hergestellt.

Tabelle 2

Nr.	Temp.	% SO_3	Rückanthr. %	β-Monosulfos.	β-Disulfosäure	α-Säuren
1	120	100	62,8	81,4	16,5	2,1
2	130	100	56,2	78,4	19,2	2,4
3	140	100	38,5	73,6	24,4	2,0
4	160	100	36,3	72,4	24,9	2,7
5	180	100	33,8	70,9	26,6	2,5
6	140	60	58,2	83,6	13,6	2,8
7	140	80	49,6	80,2	17,3	2,5
8	140	120	34,4	70,6	27,3	2,1
9	140	150	34,0	66,4	30,7	2,9

Die Versuche wurden wie die in Tab. 1 mitgeteilten nach den Angaben einer früheren Arbeit ausgeführt.

verhältnis der entstehenden Sulfosäuren bei verschiedenen Arbeitsbedingungen festgestellt wurde. Die Ergebnisse dieser Versuche zeigen eindeutig, daß es sich bei der α- und β-Sulfurierung um zwei grundsätzlich verschiedene Reaktionen handeln muß, da bei stark verschobenen Arbeitsbedingungen und gleichen Ausgangsstoffen stets das gleiche Verhältnis der beiden Isomeren erhalten wurde. Wenn es sich um eine Konkurrenzreaktion handeln würde, müßte sich das Verhältnis durch Verändern der Bedingungen verschieben lassen.

Nach diesen grundlegenden Versuchen konnte die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der β-Monosulfurierung versucht werden. Derartige Versuche sind für die Sulfurierung aromatischer Verbindungen noch nicht durchgeführt worden. Es hat dies zwei Gründe. Erstens entstehen normalerweise mehrere Isomere nebeneinander, so daß für eine Berechnung unbrauchbare Konzentrationsverhältnisse auftreten. Zweitens ist die quantitative Verfolgung des Reaktionsverlaufes schwierig und andere experimentelle Schwierigkeiten treten auf. Hier aber lag eine Möglichkeit vor — mit dieser war schon bei Beginn der Untersuchung gerechnet worden —, die Sulfurierung eines aromatischen Kernes so zu leiten, daß nur ein einziges Reaktionsprodukt entsteht, und so die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zu bestimmen.

Da es sich bei der vorliegenden Untersuchung darum handelte, die Geschwindigkeitskonstanten verschiedener Reaktionen zu vergleichen bzw. aus ihnen Rückschlüsse auf den Bau des Anthrachinonmoleküls zu ziehen, waren jedoch aus ihnen weitere Ableitungen vorzunehmen. Nach Arbeiten zahlreicher Forscher[1]) kann man aus dem Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeitskonstanten zwei Werte experimentell bestimmen, die charakteristisch für die betreffende Reaktion sind. Es sind dies die Aktivierungsenergie q und die Aktions-

[1]) Arrhenius, Ztschr. physik. Chem. **4**, 233 (1889); van't Hoff, Etudes de dynamique chimique, S. 115 (Amsterdam 1884); Trautz, Ztschr. anorg. u. allg. Chem. **102**, 81 (1918); **106**, 149 (1919); Kohnstamm u. Scheffer, Verslag. Akad. Wet. Amsterdam **19**, 878 (1911); Proc. Akad. Wet. Amsterdam **13**, 789 (1911); Scheffer, Verslag. Akad. Wet. Amsterdam **21**, 1134 (1913); Proc. Akad. Wet. Amsterdam **15**, 1109 (1913); R. Marcelin, Ann. Chim. et Physique (9) **3**, 120 (1915).

konstante α. Die erstere stellt eine Energie dar, um die das Gebilde aus den beiden Reaktionskomponenten im Augenblicke der Reaktion die mittlere Energie der Ausgangsstoffe übertrifft. Sie wird ausgedrückt in Kalorien. Die Aktionskonstante α gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der alle erfolgenden, mit genügender Energie ausgestatteten Molekülstöße zur Bildung des neuen Moleküls führen.

Die für die Bestimmung dieser Größen geltenden Formeln lauten:

$$q = R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \frac{k_1}{k_2} \text{ und } \ln k_1 = \frac{-q}{R\,T_1} + \ln \alpha,$$

in denen k_1 und k_2 die Geschwindigkeitskonstanten bei den Temperaturen T_1 und T_2 bedeuten. R ist die Gaskonstante.

Durch die oben dargestellten Beziehungen wird also die Geschwindigkeitskonstante einer jeden Reaktion in zwei neue Größen zerlegt, die es gestatten, die Geschwindigkeitskonstanten auch verschiedener Reaktionen zu vergleichen. Nur wenn eine dieser beiden Größen bei beiden Reaktionen angenähert gleich groß ist, darf man die Geschwindigkeitskonstanten direkt miteinander vergleichen. Vom Molekülbau selbst hängt hauptsächlich die Aktionskonstante ab. Hier muß aber betont werden, daß sie nicht für die Reaktionen von Einzelmolekülen bestimmbar ist, sondern nur für eine bestimmte Reaktion im allgemeinen, in unserem Falle also für die Sulfurierung des Anthrachinons mit Oleum in der β-Stellung. Dies gilt auch für die Aktivierungsenergie.

Zu den Versuchen selbst ist zu bemerken, daß sie unter besonderen Vorsichtsmaßregeln in der im Versuchsteil beschriebenen Apparatur ausgeführt wurden. Das oben von der Bildung eines einzigen Reaktionsproduktes Gesagte gilt nicht streng. Es ist praktisch natürlich nicht möglich, die Disulfurierung vollständig zu unterdrücken. Ebenso wird stets Oxydation auftreten. Es gelang aber, die Reaktion so zu führen, daß diese Nebenreaktionen so weit in den Hintergrund treten, daß sie vernachlässigt werden können. Für die Berechnungen kommt ja in erster Linie die Konzentration des Anthrachinons und des Schwefeltrioxydes in Betracht. Die für die Disulfurierung und die Oxydation verbrauchte Menge an Schwefeltrioxyd konnte so niedrig gehalten werden, daß

man mit der Formel für bimolekulare Reaktionen zwischen äquimolekularen Mengen genügend gut übereinstimmende Geschwindigkeitskonstanten erhielt. Zur genauen Bestimmung der Menge der Monosulfosäure wurde ein Kunstgriff angewendet, der infolge des besonderen Reaktionsverlaufes hier anwendbar ist. Bei der Monosulfurierung des Anthrachinons wird immer nur ein Teil des Anthrachinons sulfuriert, während der Rest als unverändertes Anthrachinon leicht und quantitativ wiedergewonnen werden kann. Es wurde also nicht die entstandene Monosulfosäure, sondern das nicht umgesetzte Anthrachinon bestimmt und das fehlende Anthrachinon als in Monosulfosäure übergeführt angenommen. Diese Annahme schließt natürlich eine gewisse Willkür in sich. Da aber die Entstehung der Nebenprodukte weitgehend verhindert wurde und außerdem die Disulfosäuren aus primär gebildeter Monosulfosäure entstehen, ist der Fehler so gering, daß er das Ergebnis nicht trübt.

Aus den Versuchen der Tab. 3—5 ergeben sich die Geschwindigkeitskonstanten der β-Monosulfurierung. Mit Hilfe der obenstehenden Formeln errechnen sich aus ihnen die Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten:

$q\ (130/140^0) = 8220$ cal. $\quad \alpha\ (130/140^0) = 2{,}61 \cdot 10^2$

$q\ (140/150^0) = 14220$ cal. $\quad \alpha\ (140/150^0) = 3{,}76 \cdot 10^5$

Tabelle 3

Die Versuche wurden mit 104 g Anthrachinon, 100% d. Th. Schwefeltrioxyd als 5prozent. Oleum ausgeführt. Anfangskonzentration 1,1 Mol. im Liter. Temperatur 130°. In den Tabellen bedeutet t = die Dauer in Minuten, c = Konzentration des bereits umgesetzten Anthrachinons. k = Geschwindigkeitskonstante der jeweiligen Messung gegen die erste Messung, K_{130} = die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei 130° als Mittel aus allen k-Werten.

t	c	$k \cdot 10^3$
30	0,1375	—
120	0,1560	9,60
180	0,1714	9,58
240	0,1901	9,60
300	0,2134	9,59

$k_{130} = 9{,}6 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 4

Wie vorher; Temperatur 140°

t	c	$k \cdot 10^3$
30	0,1804	—
60	0,1930	12,1
120	0,2278	12,8
180	0,2605	11,4
240	0,3575	13,0

$k_{140} = 12{,}3 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 5

Wie vorher; Temperatur 150°

t	c	$k \cdot 10^3$
30	0,2222	—
60	0,2525	18,0
90	0,2924	19,3
120	0,3472	18,1

$k_{150} = 18{,}5 \cdot 10^{-3}$

Die so gefundenen Werte sind also die für die β-Sulfurierung charakteristischen, reaktionskinetischen Daten, auf deren Bedeutung später noch zurückzukommen sein wird. Sie fallen in den Bereich der bei anderen Reaktionen gefundenen Werte für organische Reaktionen, die in Lösungsmitteln verlaufen.

Die β-Disulfurierung

Bei stärkerer Einwirkung von Schwefelsäure oder Oleum auf Anthrachinon entstehen die β-Disulfosäuren 2,6 und 2,7.[1] Nebenbei erhält man in geringen Mengen die α-β-Disulfosäuren 1,6 und 1,7, sowie Oxysulfosäuren. Die α-β-Disulfosäuren entstehen aus primär gebildeter α-Monosulfosäure. Dies konnte bewiesen werden durch Weitersulfurierung von β-Monosulfosäure, wobei unter bestimmten Bedingungen nur die beiden β-Disulfosäuren 2,6 und 2,7 erhalten wurden (Tab. 6).

Tabelle 6

Die Versuche wurden nach den Angaben einer früheren Arbeit (a. a. O.) ausgeführt. Die Temperatur betrug 150°, die Dauer 4 Stunden.

Nr.	Prozentigkeit des Oleums	2,7-Disulfosäure %	2,6-Disulfosäure %	Oxysäure %	α-β-Säuren %
1	20	58,8	36,2	3,8	1,2
2	20	60,1	36,3	3,4	0,2
3	10	59,4	37,1	1,9	1,6
4	10	59,1	36,9	3,7	0,3
5	5	60,1	37,2	1,8	0,9
6	5	62,2	37,7	0,1	0,1

Zu den Versuchen ist noch zu bemerken, daß sie mit einer reinen 2-Monosulfosäure und 110% d. Th. Schwefeltrioxyd ausgeführt wurden. Die Versuche 2, 4 und 6 sind unter Zusatz von 5% des Gewichtes der Monosulfosäure an Kochsalz ausgeführt.

[1]) K. Lauer, dies. Journ. [2] **130**, 208 (1931).

Nach genauer Festlegung der Arbeitsbedingungen, bei denen nur β-Disulfurierung erfolgt, wurden die reaktionskinetischen Daten der β-Disulfurierung bestimmt. Vorher mußte noch festgestellt werden, ob sich die beiden entstehenden Disulfosäuren bei den angewendeten Bedingungen ineinander umlagern. Die entsprechenden Versuche sind in Tab. 7 zusammengefaßt und zeigen, daß eine Umwandlung nicht erfolgt.

Tabelle 7

Die reinen Disulfosäuren wurden unter den angegebenen Bedingungen mit Monohydrat durch 2 Stunden behandelt, abgeschieden und die Reinheit durch Schmelzpunktsbestimmung der nach bekannten Methoden in die Chloranthrachinone übergeführten Rückstände festgestellt.

Nr.	Temperatur	β-Disulfosäure verwendet	Schmelzpunkt des Chloranthrachinons: vorher	nachher
1	150	2,6 –	292,0	292,0
2	150	2,7 –	210,0	210,0
3	170	2,6 –	292,0	292,0
4	170	2,7 –	210,0	209,5
5	190	2,6 –	292,0	291,5
6	190	2,7 –	210,0	210,0

Da die Sulfurierung der 2-Monosulfosäure in den Stellungen 6 und 7 immer nebeneinander erfolgt, ist eine direkte Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten nicht möglich. Da sich aber die einmal gebildeten Disulfosäuren nicht mehr ineinander umlagern, hat man in ihrem Mengenverhältnis ein Maß des Verhältnisses der beiden Reaktionsgeschwindigkeiten. F. E. C. Scheffer[1]) hat für die rechnerische Behandlung derartiger, nebeneinander verlaufender Reaktionen Formeln aufgestellt, mit Hilfe derer man die Unterschiede in den Aktivierungsenergien der einzelnen Reaktionen ausrechnen kann. Bezeichnet man mit K_6 / K_7 das Reaktionsgeschwindigkeitsverhältnis der 2-Monosulfosäure in den Stellungen 6 und 7, dargestellt durch das Verhältnis der entstandenen isomeren Disulfosäuren, dann gilt für die Differenz der Aktivierungsenergien: $RT \ln K_6/K_7 = q_7 - q_6$.

[1]) Versl. Akad. Wet. Amsterdam **21**, 1143 (1913); Proc. Acad. Wet. Amsterdam **15**, 1118 (1913); Rec. Trav. chim. **45**, 522 (1926).

Für die Ableitung dieser Formel muß die Annahme gemacht werden, daß die Unterschiede der Werte $\ln \alpha_i$ (dies sind Integrationskonstanten der nebeneinander verlaufenden Reaktionen) praktisch gleich Null werden. Diese Annahme gilt nur, wenn diese Reaktionen mit angenähert gleichen Aktionskonstanten α verlaufen. Im allgemeinen konnte sie bisher nur für den Eintritt eines zweiten Substituenten in das Benzolmolekül bestätigt werden. In einer folgenden Arbeit wird gezeigt werden, daß diese Annahme auch für die Disubstitution im Anthrachinon zulässig ist, so daß die Berechnung der Unterschiede der Aktivierungsenergien auf dem geschilderten Wege ermöglicht ist.

Auch bei der Disulfurierung findet man erwartungsgemäß bestätigt, daß das in geringerer Menge entstehende Isomere mit steigender Temperatur mengenmäßig zunimmt, weil die infolge der größeren Aktivierungsenergie kleinere Geschwindigkeitskonstante den höheren Temperaturkoeffizienten hat (Tab. 8 und 9).

Tabelle 8

% d. Th. Disulfosäure	$T = 150°$	$T = 170°$	$T = 190°$
2,7-	62,3	61,4	60,8
2,6-	37,7	38,6	39,2

daraus berechnet: $q_{2,6} - q_{2,7}$ = 426 cal. (150°)
410 cal. (170°)
405 cal. (190°)
Mittel: 414 cal.

Tabelle 9

Temperatur ° C	2,7-Disulfosäure in %		2,6-Disulfosäure in %	
	ber.	gef.	ber.	gef.
150	62,0	62,3	38,0	37,7
170	61,5	61,4	38,5	38,6
190	61,0	60,8	39,0	39,2

Man ersieht aus den Tabellen, daß der Unterschied der Aktivierungsenergien der beiden Stellungen 6 und 7 für die Disulfurierung der 2-Monosulfosäure sehr gering ist. Bei Vergleich der berechneten und der experimentell ermittelten

Mengen der entstehenden Isomeren ergibt sich gute Übereinstimmung.

Zu den Versuchen selbst ist zu bemerken, daß sie in der im Versuchsteil beschriebenen Apparatur ausgeführt wurden. Die quantitative Bestimmung der Reaktionsprodukte wurde durch Überführung in die Chloranthrachinone nach bekannten Methoden und Schmelzpunktsbestimmung der Gemische ausgeführt.

Die α-Monosulfurierung

Die Sulfurierung von Anthrachinon in Gegenwart von Quecksilber führt in der Hauptsache zur α-Monosulfosäure.[1]) Nebenbei entstehen α-Disulfosäuren, β-Monosulfosäure und α-β-Disulfosäuren. Bei der β-Monosulfurierung konnte gezeigt werden, daß hierbei auftretende α-Sulfurierung ihre Ursache in der katalytischen Wirkung geringster Spuren Quecksilber hat. Es lag daher die Annahme nahe, daß die Entstehung der β-Sulfurierungsprodukte bei der α-Sulfurierung ebenfalls nicht als Bildung isomerer, bei einer Substitutionsreaktion entstehender Verbindungen aufzufassen ist, sondern darauf beruht, daß das normalerweise anwesende Quecksilber in nicht genügender Menge vorhanden ist, um die neben der α-Sulfurierung verlaufende β-Sulfurierung gänzlich zu unterdrücken.

Es gelang, durch entsprechende Versuchsbedingungen die Zulässigkeit dieser Auffassung zu beweisen. Aus den Ergebnissen einer großen Zahl bereits früher veröffentlichter Versuche[2]) ist zu erkennen, daß bei Verwendung von Oleum mit einem Gehalt von 20—25 % Schwefeltrioxyd die obere Wirkungsgrenze des Quecksilbers bei etwa 1 % vom Anthrachinongewicht liegt. Unter diesen Bedingungen macht die β-Sulfurierung immer etwa 6—7 % der Gesamtsulfurierung aus. Diese Begrenzung der Wirksamkeit des Quecksilbers hat ihren Grund in der geringen Löslichkeit des Quecksilber-sulfates im Oleum, so daß nur eine bestimmte Menge Quecksilber für die Reaktion zur Verfügung steht.

Durch Verwendung von Oleum mit niedrigerem Schwefeltrioxydgehalt gelang es nun tatsächlich, die Menge an wirk-

[1]) K. Lauer, dies. Journ. [2] **130**, 214 (1931).
[2]) A. a. O. 227.

samem Quecksilber bis auf ungefähr 5% vom Anthrachinongewicht zu erhöhen und die β-Sulfurierung praktisch vollkommen zurückzudrängen (Tab. 10). Man sieht deutlich mit dem Zunehmen der Menge des wirksamen Quecksilbers, das bei zunehmendem Volumen erfolgt, Abnehmen der β-Sulfurierung.

Tabelle 10

Nr.	Prozentigkeit des Oleums	Volumen ccm	% Hg	α-Säuren %	β-Säuren %
1	20	110	1,0	92,8	7,2
2	20	110	2,0	91,3	8,7
3	20	110	3,0	92,1	7,9
4	10	220	1,0	90,8	9,2
5	10	220	2,0	93,1	6,9
6	10	220	3,0	93,7	6,3
7	5	440	1,0	91,6	8,4
8	5	440	2,0	94,0	6,0
9	5	440	3,0	95,4	4,6
10	5	440	4,0	98,3	1,7
11	5	440	4,5	98,7	1,3
12	5	440	5,0	99,1	0,9

Die Versuche wurden mit 104 g Anthrachinon, 100% d. Th. Schwefeltrioxyd bei 140° ausgeführt. Die Aufarbeitung erfolgte nach beschriebenen Methoden.

Da so die Möglichkeit gegeben war, die α-Sulfurierung so zu leiten, daß nur α-Sulfosäuren entstehen und außerdem durch Herabsetzen der Schwefeltrioxydkonzentration und der Reaktionstemperatur die Bildung von Disulfosäuren und Oxysulfosäuren weitgehend verhindert werden konnte, wurden Versuche zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der α-Monosulfurierung ausgeführt. Diese Versuche wurden in der im Versuchsteil beschriebenen Apparatur ausgeführt und führten zu brauchbaren Werten, die in den Tab. 11—13 zusammengestellt sind.

Auch hier mußte als Grundlage für die Berechnungen, wie bei der β-Monosulfurierung auseinandergesetzt, die Menge des umgesetzten Anthrachinons angenommen werden. Berechnet man aus den Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedener Temperatur die Aktivierungsenergie und die Aktionskonstante der α-Monosulfurierung, so kommt man zu Werten, die weitgehend verschieden sind von denen der β-Sulfurierung.

Für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten erwies sich die Gleichung für bimolekulare Reaktionen brauchbar. Die Reaktion selbst verläuft aber sicherlich komplizierter, da das Quecksilber hierbei eine entscheidende Rolle spielt. Die Geschwindigkeitskonstanten, die bestimmt wurden, stellten also die einer Stufenreaktion dar und sind ebenso wie die aus ihnen errechneten Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten direkt nicht mit den entsprechenden Werten der β-Sulfurierung vergleichbar. Man wird aus der Tatsache, daß die Wirksamkeit des Quecksilbers erst nach längerer Einwirkungsdauer beginnt, worauf später zurückgekommen wird, schließen dürfen, daß die Bildung der quecksilberorganischen Zwischenverbindung als die langsamer verlaufende Reaktionsstufe die Geschwindigkeitskonstanten der Gesamtreaktion maßgebend beeinflußt.

Tabelle 11

Die Versuche wurden mit 104 g Anthrachinon ausgeführt. Temperatur 130°; 100% d. Th. Schwefeltrioxyd als 5prozent. Oleum. Die Anfangskonzentration ist 1,1 Mol. Anthrachinon im Liter. In der Tabelle bedeutet t = die Dauer in Minuten, c = Konzentration des bereits umgesetzten Anthrachinons. k ist die Geschwindigkeitskonstante der jeweiligen Messung gegen die Anfangskonzentration, k_{130} ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei 130° als das Mittel aus allen k-Werten.

t	c	$k \cdot 10^2$
30	0,1606	—
60	0,1694	1,09
120	0,1914	1,11
180	0,2203	1,12
240	0,2585	1,12

$k_{130} = 1{,}11 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 12

Wie vorher; Temperatur = 140°

t	c	$k \cdot 10^2$
30	0,1903	—
60	0,2092	1,58
120	0,2610	1,58
180	0,3476	1,58

$k_{140} = 1{,}58 \cdot 10^{-2}$

q (130/140) = 11750 cal.

q (140/150) = 14600 cal.

Tabelle 13

Wie vorher; Temperatur = 150°

t	c	$k \cdot 10^2$
30	0,2165	—
60	0,2578	2,41
90	0,3144	2,39
120	0,4059	2,40

$k_{150} = 2{,}40 \cdot 10^{-2}$

$\alpha = 2{,}4 \cdot 10^4$

$\alpha = 9{,}5 \cdot 10^5$

Wie bereits vorher erwähnt, braucht das Quecksiber eine längere Zeit, um voll wirksam zu werden. Zur Aufklärung dieser Frage, sowie zur Klärung der Frage nach dem Mechanismus der Quecksilberwirkung wurde eine Reihe von Versuchen gemacht, die in Tabelle 14 zusammengefaßt sind.

Tabelle 14

Nr.	Hg als	Anthrachinon zugesetzt nach Min.	α-Säuren %	β-Säuren %
1	Metall	0	86,4	13,6
2	„	30	92,4	7,6
3	„	45	95,5	4,5
4	„	60	98,8	1,2
5	„	90	98,9	1,1
6	Chlorür	0	89,7	10,3
7	„	30	93,3	6,7
8	„	60	97,6	2,4
9	Chlorid	0	90,2	9,8
10	„	60	98,8	1,2
11	o-Sulfat	0	93,6	6,4
12	„	30	96,5	3,5
13	„	60	99,0	1,0
14	i-Sulfat	0	94,4	5,6
15	„	10	97,9	2,1
16	„	30	99,2	0,8

Die Versuche wurden unter Verwendung von 10 prozent. Oleum, 3% Hg, 100% d. Th. Schwefeltrioxyd bei 140° durchgeführt. Das Oleum und das Quecksilber bzw. dessen Salze wurden vorgelegt und nach der gewünschten Zeit das Anthrachinon zugesetzt.

Bringt man Oleum, Anthrachinon und Quecksilber oder Quecksilbersalze zusammen auf die Reaktionstemperatur von 140°, so erhält man verschiedene Mengen an β-Sulfurierungsprodukten, die ein direktes Maß für die Geschwindigkeit der Quecksilberwirkung darstellen. Man erkennt aus den Versuchen sofort, daß das Quecksilber als Mercuri-sulfat wirksam ist, denn nur dieses zeigt eine verhältnismäßig rasche Wirkung. Daß diese ihre Ursache nicht allein in der verschieden großen Lösungsgeschwindigkeit der Quecksilbersalze im Oleum hat, zeigt der Umstand, daß Versuche, bei denen Mercuri-sulfat längere Zeit mit Oleum behandelt wurde, bevor das Anthrachinon zugesetzt wurde, zu den gleichen Ergebnissen führten. Daß das Quecksilber, gleichgültig in welcher Form es verwendet wird, als Mercurisulfat wirksam ist, zeigt der Umstand, daß zur Verwendung

gekommenes metallisches Quecksilber oder Mercurosalze langsamer wirken als Mercuri-sulfat. Außerdem verbrauchten Quecksilber und die Mercurosalze einen Teil des Schwefeltrioxyds zu ihrer Überführung in die Mercuristufe. Diese letztere Erscheinung konnte natürlich nur bei den Versuchen festgestellt werden, die unter Verwendung von 5 prozent. Oleum ausgeführt wurden, da bei höher konz. Oleum die Menge des gelösten Quecksilbersalzes zu gering ist, um nennenswerte Änderungen der Schwefeltrioxydkonzentration zu verursachen, und außerdem die Verluste an Schwefeltrioxyd durch Abrauchen viel größer sind als bei niedrigerer Konzentration.

Sowohl metallisches Quecksilber als auch die Mercurosalze brauchen pro Mol 2 Mol. Schwefeltrioxyd für ihre Überführung in Mercuri-sulfat. Bei den Versuchen (Tab. 15) konnte ungefähr diese Menge Schwefeltrioxyd als Verlust festgestellt werden. Die Versuche wurden unter besonderen Vorsichtsmaßregeln durchgeführt und gaben genügend übereinstimmende Werte. Nach dem Ansetzen des Versuches wurde der Gehalt des Oleums an Schwefeltrioxyd analytisch bestimmt, dann die Reaktion zu Ende geführt und die Menge freien Schwefeltrioxyds von neuem quantitativ bestimmt. Da Schwefelsäure unter den Reaktionsbedingungen nicht sulfurierend wirkt, gibt die Differenz der beiden Analysen den Verbrauch an Schwefeltrioxyd an, der mit den in den Reaktionsprodukten gefundenen Sulfogruppen übereinstimmen muß. Man sieht aus den Versuchen, daß diese Annahme genügend genaue Ergebnisse ergibt, um den Schluß zu gestatten, daß das Quecksilber als Mercurisulfat wirksam ist, bzw. vor Wirksamwerden in Mercuri-sulfat übergeht.

Die α-Disulfurierung

Bei der α-Disulfurierung entstehen als Nebenprodukte α-β-Disulfosäuren und Oxysulfosäuren. Auch hier gelang es, durch Vergrößerung des Volumens bei Verwendung schwächeren Oleums die Menge des wirksamen Quecksilbers zu erhöhen und so die Bildung der α-β-Disulfosäuren zu verhindern. Ebenso gelang es, durch langsames Aufheizen und Herabsetzen der Reaktionstemperatur die Oxydation nahezu vollständig zurückzudrängen.

Tabelle 15

Ansatz: 104 g Anthrachinon, 100% d. Th. Schwefeltrioxyd als 5 prozent. Oleum, 5% des Anthrachinongewichtes Quecksilber. Temperatur: 140°; Dauer: 4 Stunden.

Nr.	Zusatz Hg als	Schwefeltrioxyd in % d. Th. auf Anthrachinon			
		vor d. Versuch	im Sulfonat	nachher	Differenz
1	metall.	99,6	85,1	5,6	8,9
2	„	99,4	85,0	3,9	10,5
3	Chlorür	100,3	85,3	4,7	10,3
4	„	99,3	85,2	4,7	9,4
5	Chlorid	101,1	96,0	3,8	1,3
6	„	100,3	93,2	5,0	2,1
7	i-Sulfat	100,4	95,1	3,8	1,5
8	„	99,8	93,5	5,5	0,8
9	o-Sulfat	99,8	86,7	4,6	8,5
10	„	100,2	85,7	5,8	8,7

Für diese Versuche wurde eine reine α-Monosulfosäure verwendet. Die erhaltenen Reaktionsprodukte werden in die entsprechenden Chloranthrachinone übergeführt und die Zusammensetzung durch Mischschmelzpunktsbestimmung festgestellt. Eventuell vorhandene Oxysulfosäuren wurden durch Auskochen der erhaltenen Chloranthrachinone mit verdünnter Natronlauge entfernt. Ihre Menge war in allen Fällen weniger als 0,1%.

Nach den bei der β-Disulfurierung erwähnten Methoden wurde der Unterschied der Aktivierungsenergien der Sulfurierung von Anthrachinon-1-sulfosäure in den Stellungen 5 und 8 bestimmt. Diese ergab sich in guter Übereinstimmung zu 726/cal. Der Unterschied ist also bedeutend höher als der für die β-Disulfurierung gefundene. Die Versuchsergebnisse gibt Tab. 16 wieder. Auch hier zeigt sich gute Übereinstimmung der gefundenen und berechneten Werte (Tab. 17).

Tabelle 16

% d. Th. Disulfosäure	$T = 150°$	$T = 170°$	$T = 190°$
1,5-	70,6	69,3	68,5
1,8-	29,4	30,7	31,5

daraus berechnet: $q_{1,8} - q_{1,5}$ = 740 cal. (150°)
720 cal. (170°)
718 cal. (190°)
Mittel: 726 cal.

Tabelle 17

Temperatur °C	1,5-Disulfosäure in %		1,8-Disulfosäure in %	
	ber.	gef.	ber.	gef.
150	70,2	70,6	29,8	29,4
170	69,4	69,3	30,6	30,7
190	68,7	68,5	31,3	31,5

Zusammengefaßt stellt sich das Ergebnis dieser Arbeit so dar, daß:

1. die Sulfurierung des Anthrachinons in den α- und β-Stellungen als verschiedene Reaktionen verlaufen;

2. das Quecksilber als Mercuri-sulfat bei der α-Sulfurierung wirksam ist;

3. die reaktionskinetischen Daten und die aus ihnen abgeleiteten Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten der α- und β-Sulfurierung sich deutlich voneinander unterscheiden.

Für die β-Sulfurierung muß als sulfurierendes Agens das Schwefeltrioxyd angenommen werden. Damit stimmen auch die Ergebnisse einer Arbeit von E. Schwenk überein, der bei der Sulfurierung von Anthrachinon mit gasförmigem Schwefeltrioxyd dieselben Reaktionsprodukte in den gleichen Mengenverhältnissen erhielt, wie bei der Sulfurierung mit Oleum.[1])

Für die α-Sulfurierung muß eine Stufenreaktion erfolgen, die in der ersten Stufe zur Bildung einer Quecksilberverbindung führt, in der zweiten zur Zerlegung derselben unter Bildung der α-Sulfosäuren.

Die beiden Disulfierungen verlaufen unter Bildung von je zwei Isomeren, von denen immer das eine in größerer Menge entsteht.

Experimenteller Teil

Apparatur: Für die Versuche zur Bestimmung der reaktionskinetischen Daten wurde eine besonders konstruierte Apparatur verwendet. Sie bestand aus dem Reaktionsgefäß (*G*) aus Glas, das mit einem eingeschliffenen Deckel verschlossen war. Der Deckel (*D*) war mit einem Rohr (*R*) versehen, das an seinem oberen Ende einen Schliff zum Einsetzen des Ein-

[1]) Ztschr. angew. Chem. 44, 912 (1931).

wurfgefäßes (E) trug. Außerdem war in den Deckel eingeschmolzen die Rührglocke (RG) und ein Glasrohr (L), das zur Befestigung der Probenahmevorrichtung (P) diente.

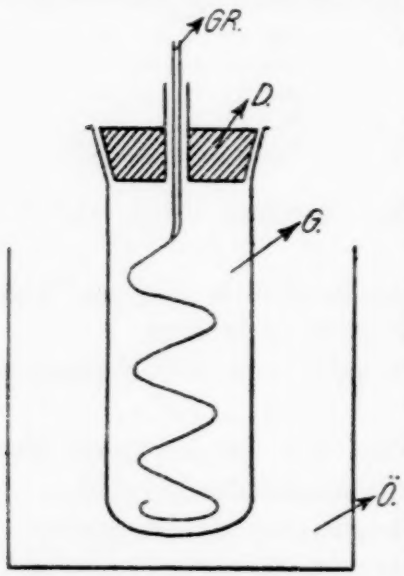


Fig. 1. Reaktionsgefäß G; Ölbad $Ö$; Deckel D; Glasrührer GR

Als Rührer wurde ein Spiralrührer verwendet. Die Probenahmevorrichtung P diente gleichzeitig zur Entlüftung. Sie bestand aus einem Glasrohr, das mittels eines Gummischlauches an dem Glasrohr L des Deckels befestigt wurde, und aus drei Glashähnen. Die genaue Anordnung ist aus der Fig. 3 zu ententnehmen. Das Einwurfgefäß bestand aus einem tulpenartigen Aufnahmegefäß für das Schwefeltrioxyd, das mit einem Schliff auf dem Deckel befestigt war. Die untere Öffnung des Gefäßes ist durch einen unten verdickten Glasstab, der durch den eingeschliffenen Deckel des Einwurfgefäßes geht, verschlossen.

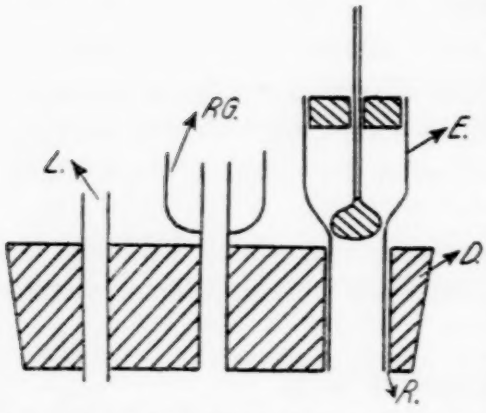


Fig. 2. Deckel D; Glasrohr zum Befestigen der Probenahmevorrichtung L; Rührglocke RG; Glasrohr mit Schliff zum Einsetzen des Einwurfgefäßes R; Einwurfgefäß E

Ausführung der Versuche: Im Reaktionsgefäß, das in einem großen Ölbad, welches als Thermostat dient, steht, werden das Anthrachinon bzw. die Monosulfosäuren in der berechneten Menge Monohydrat gelöst und auf die Reaktionstemperatur geheizt. Das Einwägen des Monohydrates erfolgt direkt in den Kolben. Ist die Temperatur konstant, zieht man den Glasstab, der das Einwurfgefäß verschließt, heraus, so daß das Schwefeltrioxyd zur Reaktionsmasse fallen kann. Das ganze Einwurfgefäß wird zum

Einwägen des festen Schwefeltrioxyds auf die Waage gebracht und sofort geschlossen. Bei einiger Übung fällt das Schwefeltrioxyd restlos in das Reaktionsgefäß. Vom Zeitpunkt des Eintragens des Schwefeltrioxyds rechnet man den Beginn der Reaktion. Die geringe Temperaturschwankung, die als Folge des Eintragens auftritt, wurde übereinstimmend zu etwa 1—2° gefunden. Soll die Messung also bei 140° erfolgen, dann bringt man die Reaktionsmasse auf 141—142°. Im allgemeinen wurde so keine 0,3° übersteigende Schwankung gemessen. Vom Beginn des Aufheizens ist die Probenahmevorrichtung so weit aus dem Reaktionsgefäß herausgezogen, daß das Rohr 1 cm unter dem Deckel endet. Die Hähne *2* und *3* sind geschlossen, Hahn *1* ist geöffnet. Hinter dem Hahn *1* schließt ein Rohr mit Chlorcalcium die Entlüftung ab. Ist der Versuch beendet, werden die Hähne *2* und *3* geöffnet und an dem Ansatz hinter Hahn *3* gesaugt, bis die Reaktionsmasse das zweite Knie erreicht hat. Vorher hat man die ganze Probenahmevorrichtung so weit gesenkt, daß sie wenigstens 2 cm in den Kolbeninhalt eintaucht. Die Reaktionsmasse läuft nun bei *a* in einen tarierten Kolben und wird aufgearbeitet.

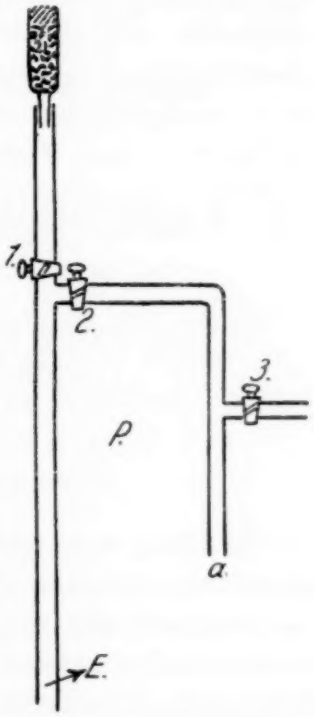


Fig. 3. Probenahmevorrichtung *P*; Hähne *1*, *2* und *3*; Auslauföffnung *a*; Eintauchende, das mit einem Gummischlauch am Glasrohr *L* der Fig. 2 befestigt wird, *E*

Das Thermometer war auf 0,1 Grade geeicht und am Rührer befestigt.

Aus dem Institut für organisch-chemische Technologie
der Deutschen Technischen Hochschule in Prag
(Vorstand: Prof. Dr. K. Brass)

Konstitution und Reaktionsfähigkeit

II. Mitteilung:

Der Austausch der Sulfogruppe im Anthrachinon gegen Wasserstoff oder Chlor

Von **Karl Lauer**

(Eingegangen am 30. September 1932)

In der vorhergehenden Mitteilung wurde bereits kurz darauf hingewiesen, daß bei der Bestimmung der reaktionskinetischen Daten von Reaktionen, bei denen mehrere Isomere nebeneinander entstehen, die Annahme gemacht werden muß, daß diese Konkurrenzreaktionen mit angenähert gleichen Aktionskonstanten verlaufen. C. Scheffer[1]) hat gezeigt, daß bei der Einführung eines zweiten Substituenten in den Benzolkern für das Mengenverhältnis der entstehenden Isomeren die Unterschiede in den Aktivierungsenergien maßgebend sind, während die Unterschiede in den Aktionskonstanten praktisch gleich Null werden. Erst beim Eintritt eines dritten Substituenten sind auch deutliche Unterschiede in den Aktionskonstanten festzustellen. Auch W. Hückel[2]) kommt zu ähnlichen Ergebnissen.

Da der Versuch gemacht werden sollte, reaktionskinetisch die Entstehung der isomeren Disulfosäuren des Anthrachinons verständlich zu machen und Zusammenhänge zwischen Konstitution und Reaktionsfähigkeit der einzelnen Stellungen des Anthrachinons aufzudecken, mußte versucht werden festzustellen, ob beim Eintritt eines zweiten Substituenten in das Anthrachinonmolekül für alle Stellungen die gleiche Aktionskonstante

[1]) Rec. Trav. chim. **45**, 522 (1926).
[2]) Ber. **62**, 2041 (1929).

gefunden wird bzw. ob alle α- oder β-Stellungen gleiche Aktionskonstanten aufweisen.

Ein direkter Beweis dafür, daß bei der Disulfurierung der beiden Anthrachinon-monosulfosäuren für die einzelnen Stellungen des Moleküls gleiche Aktionskonstanten anzunehmen sind, ist nicht zu führen. Es muß aber gestattet sein, aus eindeutig verlaufenden Reaktionen, die in einem Austausch einzelner Sulfogruppen gegen andere Substituenten bestehen, den Schluß zu ziehen, daß auch in diesen Reaktionen die gleichen Verhältnisse der Aktionskonstanten vorliegen.

Behandelt man Anthrachinon-α-sulfosäuren mit Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilber, dann werden die α-Sulfogruppen eliminiert und Wasserstoff tritt an ihre Stelle. Diese Reaktion verläuft nach dem allgemeinen Schema:

$$C_{14}H_7O_2.SO_3H + HOH = C_{14}H_8O_2 + H_2SO_4$$

In dieser Austauschreaktion liegt also eine genaue Umkehrung der α-Sulfurierung des Anthrachinons vor. Wenn es gelang, die reaktionskinetischen Daten der Abspaltung zu bestimmen, war der Schluß erlaubt, daß die Aktionskonstanten der Disulfurierung zwar nicht denselben Wert, aber denselben Sinn haben, d. h. daß es gestattet ist, mit Hilfe der zur Verfügung stehenden Formel aus dem Verhältnis der entstehenden Disulfosäuren den Unterschied der Aktivierungsenergien zu berechnen.

Zum experimentellen Teil dieser Austauschreaktion ist zu bemerken, daß die Versuche so geleitet werden mußten, daß man zu brauchbaren Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten gelangt. Verwendet man für die Abspaltung äquimolekulare Mengen Wasser, dann erhält man für die Berechnung unbrauchbare Konzentrationsverhältnisse. Außerdem ist die technische Durchführung der Versuche sehr schwierig. Da nach obenstehender Gleichung die Konzentration des Wassers in die Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten eingeht, wurde der Versuch unternommen, diese Schwierigkeit zu umgehen, indem sie so groß gemacht wurde, daß ihre Änderung vernachlässigt werden kann. Dies gelang bei Verwendung von wenigstens 30 Mol. Wasser auf eine abspaltbare Sulfogruppe. Unter diesen Bedingungen konnte aus den experimentellen Daten mit Hilfe der Gleichung für monomolekulare Reaktionen für jede Versuchs-

temperatur eine brauchbare Geschwindigkeitskonstante berechnet werden.

Die Versuche wurden nach den Angaben der Literatur ausgeführt.[1]) Bei den Disulfosäuren wurde nur die Konstante der Abspaltung der ersten Sulfogruppe bestimmt. Die Aufarbeitung der Versuche erfolgte in der Weise, daß die erwarteten Reaktionsprodukte nach bekannten Methoden isoliert und quantitativ bestimmt wurden. Aus der 1-Sulfosäure erhält man Anthrachinon, aus den α-α-Disulfosäuren Anthrachinon und 1-Monosulfosäure und aus den α-β-Disulfosäuren die 2-Monosulfosäure. Die Ergebnisse der Versuche sind in den Tab. 1—15 zusammengestellt. Aus ihnen ergeben sich deutliche Unterschiede der Reaktionsgeschwindigkeit in den einzelnen Stellungen des Moleküls.

Berechnet man aus dem Temperaturkoeffizienten der so erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten die Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten für die Abspaltung der α-Sulfogruppen, so findet man praktisch Gleichheit der Aktionskonstanten (Tab. 16). Die Unterschiede in den Aktivierungsenergien sind deutlich. Bei den Isomerenpaaren 1,5 und 1,8 sowie 1,6 und 1,7 findet man die Tatsache bestätigt, daß das Isomere, das in der Hinreaktion rascher reagiert, auch in der Gegenreaktion die größere Geschwindigkeitskonstante hat.

Zu den Tabellen ist zu bemerken, daß die Konzentration in Mol/Liter mit c bezeichnet ist; k ist die Geschwindigkeitskonstante berechnet aus der Konzentration unter den angegebenen Bedingungen und der Anfangskonzentration; k_{170} ist die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion bei 170° als Mittel aus den k-Werten.

Tabelle 1
1-Sulfosäure. Temp. 170°

Nr.	Zeit (Min.)	c	$k \cdot 10^3$
0	—	0,3500	—
1	120	0,2699	2,17
2	180	0,2380	2,13
3	240	0,2035	2,26
4	360	0,1616	2,14

$k_{170} = 2{,}10 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 2
1-Sulfosäure. Temp. 180°

Nr.	Zeit (Min.)	c	$k \cdot 10^3$
0	—	0,3500	—
1	120	0,2096	4,28
2	180	0,1628	4,25
3	240	0,1235	4,34
4	360	0,0769	4,21

$k_{180} = 4{,}27 \cdot 10^{-3}$

[1]) Dies. Journ. [2] **130**, 194 (1931).

Tabelle 3

1-Sulfosäure. Temp. 190°

Nr.	Zeit (Min.)	c	$k \cdot 10^3$
0	—	0,3500	—
1	60	0,2206	7,97
2	120	0,1422	7,49
3	180	0,0872	7,71
4	240	0,0482	8,25

$k_{190} = 7{,}85 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 4

1,5-Disulfosäure. Temp. 170°

Nr.	Zeit (Min.)	c	$k \cdot 10^2$
0	—	0,3500	—
1	20	0,2398	1,89
2	40	0,1591	1,97
3	60	0,1131	1,73
4	120	0,0340	1,94
5	180	0,0123	1,86

$k_{170} = 1{,}88 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 5

1,5-Disulfosäure. Temp. 180°

Nr.	Zeit (Min.)	c	$k \cdot 10^2$
0	—	0,3500	—
1	20	0,1692	3,81
2	40	0,0832	3,59
3	60	0,0383	3,68
4	120	0,0053	3,49

$k_{180} = 3{,}63 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 6

1,5-Disulfosäure. Temp. 190°

Nr.	Zeit (Min.)	c	$k \cdot 10^2$
0	—	0,3500	—
1	20	0,0988	6,30
2	40	0,0288	6,50
3	60	0,0079	6,49

$k_{190} = 6{,}41 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 7

1,8-Disulfosäure. Temp. 170°

Nr.	Zeit (Min.)	c	$k \cdot 10^4$
0	—	0,3500	—
1	60	0,3378	5,83
2	120	0,3255	6,12
3	180	0,3138	6,08
4	240	0,3028	6,00
5	360	0,2817	6,02

$k_{170} = 6{,}01 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 8

1,8-Disulfosäure. Temp. 180°

Nr.	Zeit (Min.)	c	$k \cdot 10^3$
0	—	0,3500	—
1	60	0,3221	1,39
2	120	0,2935	1,46
3	180	0,2773	1,29
4	240	0,2538	1,34
5	360	0,2088	1,43

$k_{180} = 1{,}38 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 9

1,8-Disulfosäure. Temp. 190°

Nr.	Zeit (Min.)	c	$k \cdot 10^3$
0	—	0,3500	—
1	60	0,3041	2,33
2	120	0,2622	2,40
3	180	0,2239	2,48
4	240	0,2019	2,29
5	360	0,1496	2,36

$k_{190} = 2{,}37 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 10

1,6-Disulfosäure. Temp. 170°

Nr.	Zeit (Min.)	c	$k \cdot 10^4$
0	—	0,3500	—
1	60	0,3448	2,61
2	120	0,3378	2,84
3	180	0,3326	2,75
4	240	0,3276	2,78
5	360	0,3083	2,70

$k_{170} = 2{,}73 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 11

1,6-Disulfosäure. Temp. 180°

Nr.	Zeit (Min.)	c	$k \cdot 10^4$
0	—	0,3500	—
1	60	0,3383	5,48
2	120	0,3278	5,53
3	180	0,3176	5,36
4	240	0,3059	5,58
5	360	0,2872	5,51

$k_{180} = 5{,}51 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 12

1,6-Disulfosäure. Temp. 190°

Nr.	Zeit (Min.)	c	$k \cdot 10^3$
0	—	0,3500	—
1	60	0,3288	1,03
2	120	0,3002	1,28
3	180	0,2788	1,26
4	240	0,2714	1,06
5	360	0,2287	1,18

$k_{190} = 1{,}16 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 13

1,7-Disulfosäure. Temp. 170°

Nr.	Zeit (Min.)	c	$k \cdot 10^3$
0	—	0,3500	—
1	60	0,3288	1,03
2	120	0,3059	1,12
3	180	0,2902	1,05
4	240	0,2716	1,06
5	360	0,2373	1,08

$k_{170} = 1{,}07 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 14

1,7-Disulfosäure. Temp. 180°

Nr.	Zeit (Min.)	c	$k \cdot 10^3$
0	—	0,3500	—
1	60	0,3030	2,41
2	120	0,2612	2,46
3	180	0,2280	2,48
4	240	0,1897	2,50
5	360	0,1431	2,48

$k_{180} = 2{,}47 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 15

1,7-Disulfosäure. Temp. 190°

Nr.	Zeit (Minuten)	c	$k \cdot 10^3$
0	—	0,3500	—
1	60	0,2687	4,38
2	120	0,2085	4,59
3	180	0,1528	4,60
4	240	0,1138	4,68
5	360	0,0646	4,68

$k_{190} = 4{,}58 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 16

Säure	$k \cdot 10^3$			q = cal.		$\alpha \cdot 10^{-19}$	
	170°	180°	190°	170—180	180—190	170—180	180—190
1-	2,1	4,3	7,8	28370	25550	13,0	0,78
1,5-	18,8	36,3	64,1	26380	23840	16,2	1,83
1,8-	0,6	1,4	2,4	29480	26300	19,3	0,58
1,6-	0,3	0,6	1,2	30560	27650	20,2	1,02
1,7-	1,1	2,5	4,6	28580	25900	12,8	0,66

q ist die Aktivierungsenergie in cal. und ist berechnet aus der Formel:

$$q = R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \frac{k_1}{k_2} .$$

α ist die Aktionskonstante, berechnet aus der Formel:

$$\ln k_1 = \frac{-q}{R\,T_1} + \ln \alpha .$$

Die Versuche wurden mit 85 prozent. Schwefelsäure unter Zusatz von 1% Quecksilber vom Gewicht der Sulfosäure ausgeführt. Auf die abspaltbare Sulfogruppe entfielen 50 Mol. Wasser. Der Kolben, in dem die Reaktion ausgeführt wurde, war in einem großen Ölbad, das als Thermostat wirkte, befestigt. Die Schwefelsäure wurde auf die Reaktionstemperatur gebracht, dann die Sulfosäure gut gepulvert eingetragen.

Eine ähnliche Austauschreaktion findet statt, wenn man Chlor auf die Anthrachinonsulfosäuren einwirken läßt. Hierbei werden nicht nur die α-Sulfogruppen, sondern auch die in β-Stellungen befindlichen, diese allerdings langsamer, unter Bildung der entsprechenden Chloranthrachinone abgespalten. Die Reaktion verläuft nach der allgemeinen Gleichung:

$$C_{14}H_7O_2.SO_3H + Cl_2 = C_{14}H_7O_2Cl + SO_3HCl.$$

Die entstehende Chlorsulfonsäure wird durch anwesendes Wasser sofort zersetzt und spielt bei der Reaktion keine Rolle.

In dieser Austauschreaktion lag ein Mittel vor, die Ergebnisse der vorher geschilderten Versuche zu überprüfen und außerdem die Untersuchungen auch auf die β-Stellungen des Anthrachinons auszudehnen.

Hier kann vorweggenommen werden, daß in Übereinstimmung mit den vorhergehenden Ergebnissen für alle α-Stellungen ein und dieselbe Aktionskonstante gefunden wurde, die sich natürlich von der der Austauschreaktion Sulfogruppe–Wasserstoff unterscheidet. Auch der gleiche Gang der Geschwindigkeitskonstanten bzw. Aktivierungsenergien wurde festgestellt.

Auch für alle β-Stellungen wurde praktische Gleichheit der Aktionskonstanten gefunden. Sie ist aber nicht identisch mit der der α-Stellungen, sondern größer.

Auch diese Messungen zeigen, daß man berechtigt ist für alle α-Stellungen bzw. für alle β-Stellungen des Anthrachinons gleiche Aktionskonstanten anzunehmen. Unterschiede in der

Reaktionsfähigkeit der verschiedenen α- oder β-Stellungen haben also ihre Ursache in verschiedener Aktivierungsenergie.

Zu den Versuchen ist zu bemerken, daß die freien Sulfosäuren in siedendes Wasser eingetragen wurden, das vorher mit Chlor gesättigt war. Während der ganzen Dauer der Versuche wurde ein lebhafter Chlorstrom in die Lösung eingeleitet, so daß stets ein großer Überschuß an Chlor vorhanden war. Durch diese Versuchsanordnung gelang es mittels der Gleichung für monomolekulare Reaktionen brauchbare Geschwindigkeitskonstanten zu erhalten. Für den relativen Vergleich der Aktionskonstanten und Aktivierungsenergien der einzelnen Stellungen des Anthrachinons bei dieser Reaktion erhält man brauchbare Werte.

Die Temperatur der siedenden Lösung wurde mit 104° gemessen. Es wurde daher eine zweite Versuchsreihe bei 94° durchgeführt und eine dritte bei 114°. Letzteres wurde dadurch ermöglicht, daß als Lösungsmittel eine Chlorcalciumlösung verwendet wurde, die mit Chlor gesättigt und mit 0,1 Mol. der Sulfosäuren im Liter konstanten Siedepunkt von 114° hatte.

Alle in den Tabellen angeführten Werte gelten für die erste abgespaltene Sulfogruppe. Die Aufarbeitung und Analyse erfolgte nach bekannten Methoden. Die Tab. 17—40 geben die Versuchsergebnisse wieder mit den aus diesen berechneten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. In Tab. 41 sind diese, sowie die aus ihnen berechneten Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten übersichtlich dargestellt. Man findet bei den Isomerenpaaren 1,5 und 1,8; 1,6 und 1,7 wieder, daß das bei der Sulfurierung in größerer Menge entstehende Isomere sich rascher umsetzt als das in geringerer Menge entstehende Isomere.

Tabelle 17

1-Sulfosäure. Temp. 94°

Nr.	Zeit (Min.)	c	$k \cdot 10^3$
0	—	0,1000	—
1	30	0,0781	8,21
2	40	0,0718	8,31
3	60	0,0609	8,23
4	120	0,0371	8,25

$k_{94} = 8{,}25 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 18

1-Sulfosäure. Temp. 104°

Nr.	Zeit (Min.)	c	$k \cdot 10^2$
0	—	0,1000	—
1	20	0,0708	1,71
2	30	0,0606	1,67
3	40	0,0504	1,71
4	60	0,0369	1,65

$k_{104} = 1{,}68 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 19

1-Sulfosäure. Temp. 114°

Nr.	Zeit (Min.)	c	$k \cdot 10^2$
0	—	0,1000	—
1	20	0,0512	3,35
2	30	0,0367	3,34
3	40	0,0263	3,33

$k_{114} = 3{,}34 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 20

1,5-Disulfosäure. Temp. 94°

Nr.	Zeit (Min.)	c	$k \cdot 10$
0	—	0,1000	—
1	10	0,0649	4,31
2	20	0,0435	4,16
3	30	0,0277	4,28
4	40	0,0184	4,23
5	60	0,0080	4,21

$k_{94} = 4{,}24 \cdot 10^{-1}$

Tabelle 21

1,5-Disulfosäure. Temp. 104°

Nr.	Zeit (Min.)	c	$k \cdot 10$
0	—	0,1000	—
1	10	0,0458	7,79
2	20	0,0209	7,81
3	30	0,0114	7,75
4	40	0,0043	7,86

$k_{104} = 7{,}8 \cdot 10^{-1}$

Tabelle 22

1,5-Disulfosäure. Temp. 114°

Nr.	Zeit (Min.)	c	$k \cdot 10$
0	—	0,1000	—
1	10	0,0235	13,9
2	20	0,0062	14,5
3	30	0,0013	14,6

$k_{114} = 1{,}43$

Tabelle 23

1,8-Disulfosäure. Temp. 94°

Nr.	Zeit (Min.)	c	$k \cdot 10^3$
0	—	0,1000	—
1	20	0,0951	2,48
2	30	0,0933	2,31
3	40	0,0908	2,43
4	60	0,0866	2,39
5	120	0,0747	2,44

$k_{94} = 2{,}41 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 24

1,8-Disulfosäure. Temp. 104°

Nr.	Zeit (Min.)	c	$k \cdot 10^3$
0	—	0,1000	—
1	20	0,0905	5,03
2	30	0,0859	5,09
3	40	0,0827	4,96
4	60	0,0741	4,99
5	120	0,0550	4,99

$k_{104} = 5{,}0 \cdot 10^3$

Tabelle 25

1,8-Disolfosäure. Temp. 114°

Nr.	Zeit (Min.)	c	$k \cdot 10^2$
0	—	0,1000	—
1	20	0,0826	0,96
2	30	0,0732	1,04
3	40	0,0623	1,18
4	60	0,0517	1,10
5	120	0,0284	1,05

$k_{114} = 1{,}06 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 26

1,6-Disulfosäure. Temp. 94°

Nr.	Zeit (Min.)	c	$k \cdot 10^4$
0	—	0,1000	—
1	20	0,0992	4,60
2	30	0,0985	4,72
3	40	0,0981	4,79
4	60	0,0972	4,83
5	120	0,0943	4,80

$k_{94} = 4{,}75 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 27
1,6-Disulfosäure. Temp. 104°

Nr.	Zeit (Min.)	c	$k \cdot 10^3$
0	—	0,1000	—
1	20	0,0981	1,12
2	30	0,0971	0,98
3	40	0,0960	1,02
4	60	0,0942	1,00
5	120	0,0885	1,02

$k_{104} = 1{,}03 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 28
1,6-Disulfosäure. Temp. 114°

Nr.	Zeit (Min.)	c	$k \cdot 10^3$
0	—	0,1000	—
1	20	0,0952	2,32
2	30	0,0937	2,19
3	40	0,0914	2,26
4	60	0,0872	2,30
5	120	0,0772	2,16

$k_{114} = 2{,}24 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 29
1,7-Disulfosäure. Temp. 94°

Nr.	Zeit (Min.)	c	$k \cdot 10^3$
0	—	0,1000	—
1	20	0,0859	7,61
2	30	0,0801	7,42
3	40	0,0744	7,39
4	60	0,0641	7,41
5	120	0,0407	7,48

$k_{94} = 7{,}46 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 30
1,7-Disulfosäure. Temp. 104°

Nr.	Zeit (Min.)	c	$k \cdot 10^3$
0	—	0,1000	—
1	20	0,0747	1,46
2	30	0,0632	1,59
3	40	0,0523	1,62
4	60	0,0432	1,40
5	120	0,0165	1,50

$k_{104} = 1{,}51 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 31
1,7-Disulfosäure. Temp. 114°

Nr.	Zeit (Min.)	c	$k \cdot 10^2$
0	—	0,1000	—
1	20	0,0554	2,96
2	30	0,0387	3,16
3	40	0,0287	3,12
4	60	0,0163	3,02

$k_{114} = 3{,}09 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 32
2-Sulfosäure. Temp. 94°

Nr.	Zeit (Min.)	c	$k \cdot 10^3$
0	—	0,1000	—
1	20	0,0940	3,09
2	40	0,0880	3,16
3	60	0,0831	3,09
4	120	0,0690	2,85
5	180	0,0574	3,08

$k_{94} = 3{,}04 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 33
2-Sulfosäure. Temp. 104°

Nr.	Zeit (Min.)	c	$k \cdot 10^3$
0	—	0,1000	—
1	20	0,0817	7,76
2	40	0,0730	7,86
3	60	0,0630	7,97
4	120	0,0397	7,69
5	180	0,0250	7,67

$k_{104} = 7{,}8 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 34
2-Sulfosäure. Temp. 114°

Nr.	Zeit (Min.)	c	$k \cdot 10^3$
0	—	0,1000	—
1	20	0,0727	1,59
2	40	0,0529	1,58
3	60	0,0384	1,60
4	120	0,0148	1,59

$k_{114} = 1{,}6 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 35

2,6-Disulfosäure. Temp. 94°

Nr.	Zeit (Min.)	c	$k \cdot 10^3$
0	—	0,1000	—
1	20	0,0932	4,01
2	40	0,0848	4,12
3	60	0,0785	4,03
4	120	0,0625	3,92
5	180	0,0478	4,10

$k_{94} = 4{,}04 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 36

2,6-Disulfosäure. Temp. 104°

Nr.	Zeit (Min.)	c	$k \cdot 10^2$
0	—	0,1000	—
1	20	0,0816	1,02
2	40	0,0662	1,03
3	60	0,0553	0,99
4	120	0,0333	0,99
5	180	0,0164	1,00

$k_{104} = 1{,}00 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 37

2,6-Disulfosäure. Temp. 114°

Nr.	Zeit (Min.)	c	$k \cdot 10^2$
0	—	0,1000	—
1	20	0,0676	1,96
2	40	0,0421	2,16
3	60	0,0296	2,03
4	120	0,0103	1,89

$k_{114} = 2{,}02 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 38

2,7-Disulfosäure. Temp. 94°

Nr.	Zeit (Min.)	c	$k \cdot 10^5$
0	—	0,1000	—
1	60	0,0964	6,12
2	120	0,0919	6,29
3	180	0,0893	6,34
4	240	0,0855	6,25
5	300	0,0830	6,20

$k_{94} = 6{,}23 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 39

2,7-Disulfosäure. Temp. 104°

Nr.	Zeit (Min.)	c	$k \cdot 10^4$
0	—	0,1000	—
1	60	0,0898	1,83
2	120	0,0814	1,71
3	180	0,0733	1,73
4	240	0,0651	1,79
5	300	0,0583	1,80

$k_{104} = 1{,}77 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 40

2,7-Disulfosäure. Temp. 114°

Nr.	Zeit (Min.)	c	$k \cdot 10^4$
0	—	0,1000	—
1	60	0,0784	4,06
2	120	0,0632	3,82
3	180	0,0494	3,92
4	240	0,0382	4,01

$k_{114} = 3{,}95 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 41

Austausch der ersten Sulfogruppe gegen Chlor

Säure	$k \cdot 10^3$			q = cal.		$a \cdot 10^{-10}$	
	94°	104°	114°	94—104	104—114	94—104	104—114
1-	8,3	16,8	33,4	19370	20430	0,25	0,99
2-	3,0	7,8	16,0	26035	21160	801,00	1,2
1,5-	424,0	780,0	1430,0	16800	17560	0,38	1,0
1,8-	2,41	5,0	10,6	20190	22000	0,22	2,4
1,6-	0,47	1,0	2,2	21150	22950	0,16	1,7
1,7-	7,5	15,1	30,9	19530	20860	0,28	1,6
2,7-	0,06	0,2	0,4	28840	23590	620,00	0,7
2,6-	4,04	10,0	20,1	25260	20040	720,00	0,36

Zusammengefaßt stellt sich als Ergebnis dieser Arbeit dar, daß die α-Stellungen des Anthrachinons bei Austausch- bzw. Substitutionsreaktionen jeweils die praktisch gleiche Aktionskonstante haben, die natürlich für jede einzelne Reaktion verschieden ist.

Ebenso zeigen die β-Stellungen jeweils gleiche Aktionskonstante, die von der der α-Stellungen verschieden ist.

Da die aus den Versuchen ermittelten Werte nur relative Vergleichswerte, nicht aber Absolutwerte darstellen, sind weitere Schlüsse aus ihnen nicht zu ziehen. Der Ermittlung der Absolutwerte stellen sich vorläufig noch nicht zu behebende experimentelle Schwierigkeiten entgegen.